



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

PRACOVISTĚ PRO MĚŘENÍ ELEKTROCHEMICKÉHO POTENCIÁLU KOVŮ

WORKPLACE FOR MEASURING ELECTROCHEMICAL POTENTIAL OF METALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

David Cápal

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2021

Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: David Cápál

ID: 211557

Ročník: 3

Akademický rok: 2020/21

NÁZEV TÉMATU:

Pracoviště pro měření elektrochemického potenciálu kovů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s elektrochemickými články a zaměřte se na redoxní reakce kovů na rozhraní elektroda-elektrolyt. Detailně prostudujte korozi kovů, věnujte pozornost kapalným elektrolytům. Sestavte měřicí pracoviště s potenciostatem BioLogic pro měření elektrochemického potenciálu kovových materiálů a proveďte měření vybraných materiálů. Na základě těchto měření vytvořte kompletní laboratorní úlohu včetně teoretického rozboru a detailního popisu postupu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 29.1.2021

Termín odevzdání: 3.6.2021

Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se věnuje problematice koroze v elektrotechnice. Popisuje jak samotnou korozi, tak historické zmínky a příčiny vzniku. Práce se detailněji věnuje problematice elektrochemické koroze a chování iontů na rozhraní elektroda-elektrolyt spolu s redoxními ději, které je doprovázejí. Práce zkoumá vznik a využití těchto elektrochemických reakcí jako způsobu vytváření elektrochemického potenciálu v kapalných elektrolytech na rozhraní kov-elektrolyt. V práci jsou popsány měřící metody a metody vyhodnocování naměřených výsledků pomocí polarizačních křivek a Tafelových diagramů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Koroze, Kovy, Elektrická dvojitá vrstva, Elektrochemický potenciál, Kapalný elektrolyt, Elektroda, Elektrochemický článek, Pasivace, Polarizační křivka, Tafelův diagram

ABSTRACT

This bachelor's thesis describes the issues related to corrosion in electrical engineering. Thesis describes corrosion itself, historical mentions and causes. It also deals in detail with electrochemical corrosion and the behavior of ions at the electrode-electrolyte interface together with the redox processes that accompany them. This thesis describes the origin and use of these electrochemical reactions as a way of creating electrochemical potential in liquid electrolytes at the metal-electrolyte interface. Thesis also describes measuring methods and evaluation of measured results using polarization curves and Tafel diagrams.

KEYWORDS

Překlad klíčových slov Corrosion, Metals, Electrical double layer, Electrochemical potential, Liquid electrolyte, Electrode, Electrochemical cell, Pasivation, Polarization curve, Tafel diagram

CÁPAL, David. *Pracoviště pro měření elektrochemického potenciálu kovů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2021, 62 s. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení autora: David Cápál

VUT ID autora: 211557

Typ práce: Bakalářská práce

Akademický rok: 2020/21

Téma závěrečné práce: Pracoviště pro měření elektrochemického potenciálu kovů

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno

podpis autora*

*Autor podepisuje pouze v tištěné verzi.

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce panu Ing. Jiřímu Libichovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k práci.

Obsah

Úvod	11
1 Teoretická část	12
1.1 Historie korozních dějů	12
1.2 Koroze kovů	14
1.2.1 Rozdělení koroze	15
1.2.2 Chemická koroze	16
1.3 Elektrochemická koroze	17
1.3.1 Elektrolyt	18
1.3.2 Elektrochemická disociace	18
1.3.3 Rozdělení kapalných elektrolytů	18
1.3.4 Rozpouštědla	18
1.3.5 Elektrická dvojvrstva	19
1.3.6 Elektrochemický potenciál	20
1.3.7 Beketovova řada kovů	22
1.4 Elektrochemické zdroje elektrické energie	24
1.4.1 Galvanické články	24
1.4.2 Elektrolytické články	25
2 Praktická část	27
2.1 Termodynamika korozního systému	27
2.1.1 Pasivita	30
2.1.2 Kinetika korozního systému	30
2.2 Metody měření	32
2.2.1 Potenciostat	32
2.2.2 Voltametrie	33
2.2.3 Lineární voltametrie	33
2.2.4 Cyklická voltametrie	34
2.2.5 Elektrochemická impedanční spektroskopie	35
2.3 Použité elektrody	35
2.3.1 Referentní elektroda	35
2.3.2 Pracovní elektroda	36
2.3.3 Pomocná elektroda	37
2.4 Použité elektrolyty	38
2.4.1 Hydroxid draselný	38
2.4.2 Chlorid draselný	38
2.5 Cella pro měření	40

2.6	Výsledky	42
2.6.1	Lineární voltametrie	42
2.6.2	Tafelovy diagramy	47
	Závěr	53
	Literatura	54
	Seznam symbolů a zkratek	57
A	Návod k laboratorní úloze	58

Seznam obrázků

1.1	Železný sloup v Dillí [17]	12
1.2	Rez - nejčastější projev koroze kovů [7]	13
1.3	Cyklus koroze oceli	14
1.4	Vznik elektrické dvojvrstvy na rozhraní zinku a $ZnSO_4$	20
1.5	Schéma Voltova článku	20
1.6	Řada látek seřazená podle jejich elektrochemického potenciálu	21
1.7	Purbaixův diagram závislosti elektrochemického potenciálu na hodnotě pH [6]	22
1.8	Zjednodušená verze Beketovovy řady kovů	23
1.9	Podrobnější verze Beketovovy řady kovů [13]	23
1.10	Schéma galvanického článku	25
1.11	Fotka lithiového článku CR2032 [22]	25
1.12	Schéma elektrolytického článku	26
2.1	Polarizační křivka s vyznačeným rovnovážným dějem [5]	29
2.2	Polarizační křivka s vyznačenou oblastí pasivace [5]	30
2.3	Tafelův diagram [29]	32
2.4	Zjednodušené schéma vnitřní struktury potenciostatu	32
2.5	Potenciostat BioLogic SP-150	33
2.6	Graf závislosti změny potenciálu na čase	34
2.7	Cela s tříelektrodovým zapojením pro cyklickou voltametrii	34
2.8	Saturovaná kalomelová elektroda	36
2.9	Roztříděné vzorky kovů a slitin	37
2.10	Platinová pomocná elektroda	37
2.11	Vložky hydroxidu draselného a detail etikety	38
2.12	Sypký chlorid draselný a detail etikety KCl	39
2.13	Nasycený roztok 3 M KCl	39
2.14	Zásaditý elektrolyt 1 M KOH	39
2.15	Původní cela, ve které probíhalo měření	40
2.16	Náhled modelu víka	40
2.17	Podhled modelu víka	40
2.18	model cely s elektrodami a měřeným vzorkem	41
2.19	Nastavení měřicí procedury Linear Sweep Voltammetry pro software EC-Lab	42
2.20	Polarizační křivka titanu (Ti)	42
2.21	Polarizační křivka hliníku (Al)	43
2.22	Polarizační křivka mědi (Cu)	43
2.23	Polarizační křivka železa (Fe)	44

2.24 Polarizační křivka cínu (Sn)	44
2.25 Polarizační křivka olova (Pb)	45
2.26 Polarizační křivka bronzu (CuSn)	45
2.27 Polarizační křivka mosazi (CuZn)	46
2.28 Polarizační křivka niklu (Ni)	46
2.29 Nastavení měřicí procedury Tafel Plot pro software EC-Lab	48
2.30 Výsledky měření tafelových křivek pro hliník (Al)	48
2.31 Výsledky měření tafelových křivek pro bronz (CuSn)	49
2.32 Výsledky měření tafelových křivek pro měď (Cu)	49
2.33 Výsledky měření tafelových křivek pro železo (Fe)	50
2.34 Výsledky měření tafelových křivek pro mosaz (CuZn)	50
2.35 Výsledky měření tafelových křivek pro nikl (Ni)	51
2.36 Výsledky měření tafelových křivek pro olovo (Pb)	51
2.37 Výsledky měření tafelových křivek pro cín (Sn)	52
2.38 Výsledky měření tafelových křivek pro titan (Ti)	52

Úvod

Koroze provází lidstvo od počátku využívání kovových nástrojů, ale větší pozornost je jí věnována až posledních 200 let. První zmínky jsou již od řeckého historika Hérodota přibližně z 5. století před naším letopočtem. O korozi se podrobně rozepisuje římský filozof Plinius starší, který žil mezi lety 23 až 79 našeho letopočtu, ve své práci *Ferrum Corrupitar*, jejíž název se dá volně přeložit jako *zkažené železo*. Průmyslová revoluce v Anglii započala důkladné studování koroze a výzkum protikorozních opatření [23].

Korozí obecně rozumíme postupné a samovolné narušování organických a anorganických materiálů, ze kterých jsou nejznámějším příkladem kovy. Jde o vzájemné působení materiálu a prostředí, kde hlavním činitelem bývá atmosferický kyslík, voda a hydroxidová skupina OH. Nejznámějším projevem koroze je působení vody a kyslíku na železo nebo ocel, které je známé jako rez. Pochopení koroze a ochrana před ní je komplexní problém, jelikož zasahuje do různých vědeckých odvětví, např. do organické chemie, elektrochemie nebo metalurgie [16].

Ochrana před korozí byla aktuální před dvěmi sty lety a aktuální je stále. Zkoroďované části strojů a staveb je neustále nutné kontrolovat a opravovat nebo přímo vyměňovat. Tyto opravy a kontroly vychází na miliardy korun ročně, ale jsou nezbytné pro předcházení ztrátám na životech. Známými případy jsou pád mostu v Italském Janově, kde byla možným vysvětlením pádu koroze tažného závěsu, nebo pád lávky v pražské Troji, kde byla na vině pravděpodobně výrazná koroze předpínacích lan.

1 Teoretická část

1.1 Historie korozních dějů

Z historického hlediska je koroze známá už z dob před naším letopočtem, kdy se ve starověkém Římě používala tenká vrstva cínu na měděné lžíce. Stále dochovalým příkladem je Sloup v Dillí, což je 7,2 m vysoký, 6 tun vážící železný sloup o průměru 30 až 50 cm. Zajímavý je svou odolností vůči korozi, přestože je přibližně 1600 let starý. Za svou odolnost vděčí vrstvě na rozhraní kov–rez, tvořenou struskou a nezredukovanými oxidy železa a také vysokému podílu fosforu v použitém kovu. Mezi vrstvami tak dochází k chemickým reakcím zpomalující korozi.



Obr. 1.1: Železný sloup v Dillí [17]

Paradoxně nebyla koroze více studována až do 17. století, kdy roku 1675 publikoval britský vědec Robert Boyle dvě práce popisující korozi pro vědecké účely s názvy *Of the Mechanical Origin of Corrosiveness* a *Of the Mechanical Origin of Corrosibility*. V nich popisoval své experimenty z let 1654 až 1668, které praktikoval společně s Robertem Hookem. Koroze byla přesto přehlížena, až do roku 1830, kdy vrcholila v Evropě industriální revoluce a začaly se projevovat ekonomické dopady koroze. V roce 1837 proto začala *British Association for the Advancement of Science* dávat granty vědcům, studujícím účinky vody a teploty na kované železo. Tím také došlo ke komerčnímu rozšíření protikorozních opatření, nátěrů a pokovení [16].

Během následujících sto let došlo k mnohým objevům pomáhajícím minimalizovat nebo úplně odvrátit vlivy koroze. Jako příklad povrchové úpravy můžeme uvést galvanické pokovování, při kterém ionty vytváří povlak na elektrodě působením stejnosměrného proudu. Kationty látky z anody v roztoku se redukuje na povrchu anody a vytváří ochrannou vrstvu [15].



Obr. 1.2: Rez - nejčastější projev koroze kovů [7]

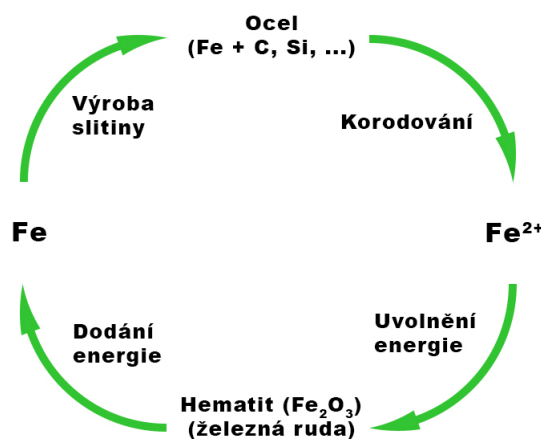
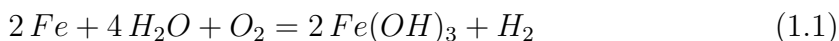
Dalším způsobem jak se bránit proti degradaci kovů je použití vhodných slitin odolných proti korozi. Jedním z prvních, kteří se pokoušeli obohatit železo nebo ocel o vhodnou látku a vytvořit odolnější slitinu, byl anglický chemik a fyzik Michael Faraday. Roku 1819 experimentoval s použitím příměsi niklu, inspirovaný pozorováním meteoritů, které nerezivěly, ale později s těmito experimenty přestal, aby se mohl věnovat výzkumu elektromagnetické indukce. Při zkoumání Faradayových poznámek bylo potvrzeno, že kdyby ve svém výzkumu pokračoval, nerezové slitiny oceli se mohly objevit již o necelých sto let dříve. Takto byly první druhy nerezové oceli vyrobeny mezi lety 1912 a 1914 v Anglii a Německu [16].

Až do roku 1905 se předpokládalo, že hlavní vliv na korozi mají kyseliny a kyselé prostředí. Především u železa se předpokládalo, že veškerá koroze probíhá vlivem kyseliny uhličitě (H_2CO_3). Roku 1905 byla tato mylná představa vyvrácena pokusem, při kterém bylo železo vystaveno pouze vodě a kyslíku, bez přítomnosti oxidu uhličitého (CO_2) a přesto začalo korodovat. Oxid uhličitý sice některé korozní reakce urychluje, ale není jejich hlavním činitelem. Tím je právě voda a kyslík ve většině přirozených prostředích. S dalším vývojem bylo objeveno, že pokrytí anody a katody určitými látkami zpomaluje proces koroze. Takto byly objeveny protikorozní nátěry nebo pozinkování kovů [16].

1.2 Koroze kovů

Koroze kovů je podle definice samovolná fyzikálně-chemická interakce kovu a prostředí, vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu v prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami. Jelikož zásoby ryzích kovů v přírodě nejsou dostatečné, je nutné vyrábět kovy z rud. Vzniká tak energeticky bohatý produkt, který nebývá stabilní a samovolně podléhá korozi a energie se uvolňuje zpátky do okolního prostředí. Kov tedy přechází korozí do stabilnějšího stavu s nižším obsahem energie. Tento stav je svým vzhledem a složením blízký rudě, ze které byl kov vyroben. Koroze kovů je tedy chápána jako nežádoucí proces, jak je patrné z její definice. Dochází při ní ke zhoršení primárních užitných vlastností - mechanických vlastností, vedení tepla a také vzhledu, kvůli kterému bývá kov často využíván v umění nebo architektuře. Může probíhat v plynech, v kapalinách, ale i v zeminách či různých chemických látkách, které jsou s materiálem ve styku [1].

Nejběžnějším a nejznámějším projevem koroze v běžném životě je rez u kovových materiálů. Nejčastěji můžeme vidět rez na starých autech, prolézačkách na dětských hřištích nebo starém vodovodním potrubí. Rez je obecný název pro červenohnědý povlak, tvořící se výhradně na povrchu železa a oceli, tvořený z hydratovaného oxidu železitého ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) nebo hydroxidu železa ($Fe(OH)_3$). Rez vzniká působením kyslíku a vody podle vzorce níže a vytváří pórovitou vrstvu, která ničí povrch a obnažuje ho, což umožňuje další rozrušování [24].



Obr. 1.3: Cyklus koroze oceli

1.2.1 Rozdělení koroze

Korozi můžeme dělit podle různých parametrů, ať už jde o prostředí, ve kterém ke korozi dochází, podle způsobu napadení kovů, případně jestli jde o chemickou, nebo elektrochemickou korozi. V posledním případě je hranice mezi čistě chemickou a čistě elektrochemickou korozí velice nejasná a rozdělení je spíše teoretické. Nejrozšířenějším projevem je koroze v atmosferických podmínkách, které podléhá až 80 % všech ztrát způsobených korozí [2].

Časté dělení je podle **korozního prostředí** na *korozi v elektrolytech*, nejčastěji vodných, a na *korozi v neelektrolytech*, což jsou nejčastěji plyny. Podrobnější dělení podle hlavní látky způsobující korozi je většinou zbytečné, krom případů, kde je specifický mechanismus koroze, jako je například *koroze vanadová* nebo *koroze vodíková* u plyných prostředí [2].

Dalším způsobem je dělení podle **vzhledu koroze**. Tento způsob dělení není úplně odborný a slouží spíše ke zdokumentování poškození, v případě, že není možnost pořídit fotografie, než k vědeckým účelům. Setkáme se s termíny jako je *koroze rovnoměrná*, *plošná*, *celková*, *nerovnoměrná*, *skvrnitá* nebo *místní* a s méně odbornými popisy jako je *puchýřnatění*, *zhoubovatění* nebo *ztráta lesku* [2].

Podobné jako dělení podle vzhledu je dělení podle **místa vzniku** a patří do něj pojmy jako je *koroze v rovině hladiny*, *pod povlakem*, *u svaru*, *štěrbínová* nebo *pod těsněním* [2].

Dělení podle **fyzikálních podmínek vzniku** obsahuje většinou jen popis okolností vzniku koroze, např. *koroze za vysokých teplot*, *za mechanického namáhání*, *pod elektrickým napětím*, *opotřebením* nebo *bludnými proudy* [2].

Dělení podle **korozních produktů** popisuje případy jako je *rezivění železa*, *karbo-nylová koroze* nebo *hydridové napadení* [2].

Podle **rozsahu poškození** určujeme hlavně korozi *celkovou*, nebo také *plošnou* a korozi *místní*, nebo *lokalizovanou*. Koroze celková probíhá na celé ploše povrchu ve přibližně stejné míře, zatímco koroze lokální probíhá intenzivně pouze na určitých místech vystaveného povrchu. K tomuto dělení se řadí i tzv. *Katastrofická koroze*, která vzniká pouze za vysokých teplot a místo ochranné oxidové vrstvy vznikají na povrchu korozní produkty [2].

Méně významné dělení je podle **rychlosti vzniku**, kam se řadí např. *blesková koroze*, což je koroze tvořící se velmi rychle a očištění povrchu oceli tryskáním vodou nebo po nanesení vodou ředitelných látek na povrch oceli [2].

Podle **dominantního typu článku** lze korozi dělit na základě vyskytujících se heterogenit v korozních systémech, což znamená, že pro reakce je výhodnější probíhat na částečně, nebo úplně oddělených místech. Těmto místům říkáme *články* a dochází díky nim k lokalizovanému urychlení koroze anodického povrchu a k potlačení koroze na povrchu katodickém. Řadí se sem druhy koroze, jako je např. *koroze galvanická, bimetalická, kontaktní* nebo *koroze článku aktivní a pasivní*. *Galvanické články* je možné dělit na články vyvolané heterogenitou materiálu (*články bimetalické*), kde jsou vodivě spojené dva různé vodivé materiály v jednom elektrolytu a na články vyvolané heterogenitou podmínek, při kterém jsou elektrody ze stejného vodivého materiálu. *Článek aktivní – pasivní* vzniká za podmínek, které jsou hraniční pro pasivovatelnost kovu, např. u koroze bodové a štěrbinové. [2].

Hlavním poškozovacím dějem během koroze je nejčastěji anodické (oxidativní) rozpouštění kovu. Je možné se ale setkat i s technicky významnými druhy koroze, kde není hlavním poškozovacím mechanismem právě oxidace. Patří mezi ně hlavně druhy koroze, při kterých vstupuje atomární vodík do mřížky kovu, jako je např. *vodíkem vyvolané praskání, vodíková křehkost, vodíkové puchýře* a *vodíková koroze*. Vznik vodíku katodickou redukcí vodíkových iontů nebo termickou disociací molekuly vodíku jsou chemické reakce, a proto je poškozování kovů vlivem vodíku řazeno mezi korozní děje [2].

Pokud je hlavním poškozovací mechanismus tahové pnutí nebo plastická deformace, jde o skupinu druhů s anglickým označením *Corrosion - Stress/Deformations Interactions (CDI)*, která nemá přesný český ekvivalent, ale patří do této skupiny například *korozní praskání pod napětím, sezónní praskání mosazi, louhová křehkost oceli* nebo *korozní únava*. Další fyzikální mechanismy koroze jsou například rozpouštění u koroze roztavených kovů, mezikrystalová koroze nebo mechanické poškození u koroze třením a u kavitace. Druhy koroze s kombinovanými fyzikálními a chemickými mechanismy prostředí jsou např. *erozní koroze, nárazová koroze* nebo *rázové napadení* [2].

1.2.2 Chemická koroze

Chemická koroze je způsobena chemickými procesy, kde hlavním činitelem koroze bývá za zvýšené teploty atmosferický kyslík, oxidy nebo soli kyselin například CO_3^{2-} , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , apod. U některých neželezných kovů se vytváří na povrchu tenká vrstva tvořená oxidy, která zabraňuje dalšímu korodování kovu. Nejznámějším příkladem je zelená patina u mědi nebo oxidační vrstva Al_2O_3 u hliníku. Mezi nejčastější případy chemické koroze patří ohřívací plochy, plynové a parní turbíny a obecně zařízení pracující pod velkými teplotami a tlakem [10].

1.3 Elektrochemická koroze

Jelikož je většina kovů vodivá a bývá vystavena vodným elektrolytům ve formě deště nebo vodní páry, koroze probíhá téměř vždy formou elektrochemické přeměny anodickým rozpouštěním. Obor elektrochemie se zabývá chováním iontů v elektrolytech a na fázovém rozhraní. Může jít o chování na rozhraní elektroda-elektrolyt nebo o procesy přenosů náboje, při kterých dochází ke změně nosiče náboje z iontu na elektron a naopak [1].

Před jejich dalším používáním je důležité popsat několik pojmů z oblasti chemie.

Chemická reakce je obecně interakce základních stavebních částic dvou nebo více látek, při které dochází ke změně původních látek, kterým říkáme reaktanty a dochází ke spojování, oddělování nebo přeskupování stavebních částic těchto látek a po ustálení vznikají tzv. produkty reakce.

Oxidace je proces, tvořící polovinu chemické reakce, při kterém dochází k uvolnění elektronu a oxidační číslo látky se zvyšuje.

Redukce je proces, tvořící druhou polovinu chemické reakce. Dohromady tvoří tzv. redoxní nebo redukčně-oxidační reakci. Při redukci látka elektron přijímá a její oxidační číslo se snižuje.

Jednoduchým příkladem je reakce hoření vodíku na vzduchu:



Dochází k oxidaci vodíku a čtyři atomy vodíku uvolňují celkem čtyři elektrony. Oxidační číslo se mění z 0 na +1. Tyto uvolněné elektrony přijímá kyslík, který se redukuje a oxidační číslo kyslíku se mění z 0 na -2.

Elektroda je elektricky vodivá část v kontaktu s nekovovou částí obvodu, v našem případě s elektrolytem. Tento název zavedl v 19. století Michael Faraday spojením řeckých slov *elektron* - jantar a *hodos* - cesta. V elektrochemii se rozdělují na **anodu**, na které probíhá oxidace a **katodu**, na které probíhá redukce. Na obou z elektrod může být různý náboj, v závislosti, jestli na nich probíhá elektrolýza, tedy že je na ně napětí připojeno, nebo jestli jde o galvanický článek a napětí na nich vzniká. V galvanických člancích se dále dělí na elektrody prvního a druhého druhu. Na elektrodě prvního druhu probíhá pouze jedna chemická reakce a patří mezi ně např. kovové elektrody. Na elektrodě druhého druhu probíhají dvě reakce a patří mezi ně např. kalomelová elektroda [19].

1.3.1 Elektrolyt

Elektrolyt je roztok nebo tavenina, elektricky vodivá, díky obsahu elektrických iontů. Nejčastěji se setkáme s elektrolyty tvořenými roztoky iontové sloučeniny s rozpouštědly. Elektrolyty můžeme dělit podle použitého rozpouštědla na vodné a bezvodé. Základem vodných elektrolytů je voda smíchaná s kyselinou nebo hydroxidem. U bezvodých elektrolytů je základem organické rozpouštědlo a sůl. Výhoda bezvodých elektrolytů spočívá ve větším potenciálovém okně, na úkor nižší vodivosti. Proto se využívají elektrolyty s velkým potenciálovým oknem a zároveň co nejlepší vodivosti. Důležité je také sledovat dobrou smáčivost elektrod a velký rozsah pracovních teplot. Při výběru elektrolytu nás zajímá jeho pH, což je zkratka pro vodíkový exponent a vyjadřuje, zda roztok reaguje kyselé nebo zásaditě. Pro elektrolyty je vhodná nízká hodnota pH, kdy mají vysokou kyselost a dobře disociují ionty [11].

1.3.2 Elektrochemická disociace

Jde o chemický proces v elektrolytech, při kterém rozpouštědlo štěpí vazby molekul nebo krystalů rozpouštěné látky nebo jsou naopak štěpeny molekuly elektrolytu, za vzniku roztoku obsahující volně pohyblivé ionty [11].

1.3.3 Rozdělení kapalných elektrolytů

Kapalné elektrolyty dělíme na silné a slabé, podle disociace. Silné elektrolyty jsou v roztoku úplně disociované na ionty. Dochází k rozštěpení všech chemických vazeb původních látek a vznikají volně pohyblivé ionty. Mezi silné elektrolyty se řadí roztoky kyseliny sírové (H_2SO_4), roztoky kyseliny chlorovodíkové (HCl), aj. Slabé elektrolyty jsou takové, ve kterých jsou rozpouštěné látky převážně ve formě nedisociovaných molekul a pouze malá část je disociována na ionty. Slabé elektrolyty jsou např. kyselina uhličitá (H_2CO_3), kyselina fosforečná (H_2PO_4), amoniak a většina organických kyselin [11].

1.3.4 Rozpouštědla

Pro výrobu kapalného elektrolytu je potřeba rozpouštědlo, ve kterém se rozpustí soli kyselin. Rozpouštědlo je obecně kapalná fáze látky, která rozpouští pevnou, kapalnou nebo plynnou látku a vytvoří tak roztok. Rozpouštědla dělíme nejčastěji podle relativní permitivity na polární a málo polární [12].

Málo polární rozpouštědla ($\epsilon_r < 20$) jsou rozpouštědla polarizovatelná, jako benzen nebo inertní jako je např. cyklohexan [12].

Polární rozpouštědla ($\varepsilon_r > 20$) jsou rozpouštědla protogenní (H_2SO_4), neutrální (ethanol nebo voda), protofilní (amoniak nebo DMSO), protofobní (acetonitril) nebo aprotní (BrF_3) [12].

Elektrické vlastnosti rozpouštěděl jsou závislé hlavně na jejich dipólovém momentu. Dipólový moment je určen podle oddělení kladných a záporných nábojů v molekule a říká, jestli jsou rozpouštědla polární a do jaké míry. Důležité dělení rozpouštěděl je také právě podle polárnosti na polární (hydrofilní) a nepolární (lipofilní), což vyjadřuje jaké typy chemických sloučenin dokáže rozpouštědlo rozpustit a s jakými látkami a sloučeninami je mísitelné. Polární rozpouštědla dobře rozpouští polární sloučeniny, jako je například voda nebo ethanol (C_2H_6O) a nepolární rozpouštědla dobře rozpouští nepolární sloučeniny, jako jsou například tuky nebo benzen (C_6H_6) [12].

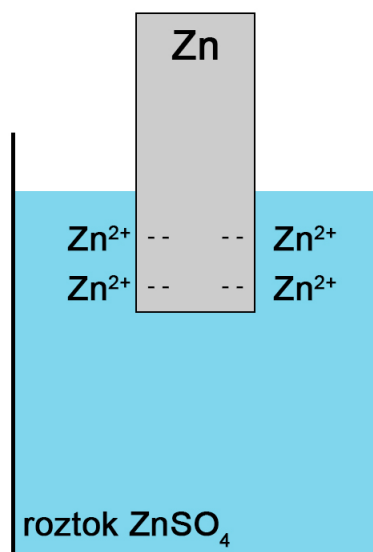
1.3.5 Elektrická dvojvrstva

Obecně na rozhraní povrchu tuhé látky a iontového roztoku vzniká povrchový náboj v důsledku rozdílných afinit. Povrch tuhé látky označujeme jako vnitřní vrstvu, ke které jsou elektrostatickými a adsorpčními silami přitahovány ionty opačné afinity, tzv. protiionty. Náboj těchto iontů se neutralizuje na nábojem na povrchu vnější vrstvy.

Při ponoření zinku do $ZnSO_4$ dojde k uvolňování kationtů Zn^{2+} , povrch zinku se tím pádem nabije záporně, začnou se přitahovat kladné ionty (protiionty) a vzniká elektrická dvojvrstva a zároveň tzv. poločlánek [9].

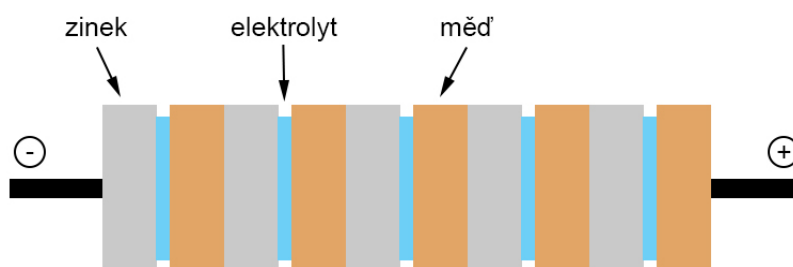
Poločlánek je soustava, která vzniká ponořením kovu do roztoku své vlastní soli, což je v případě výše zinek a jeho sůl síran zinečnatý. Jak už byl zmíněno, vzniká zde elektrická dvojvrstva, ale elektrický potenciál této dvojvrstvy nelze změřit. Pokud ovšem propojíme dva poločlánky do soustavy, vznikne nám článek, ve kterém je měřitelný elektrický potenciál mezi dvěma poločlánky.

Historicky prvním galvanickým článkem je Voltův článek sestavený v roce 1800 Alexandrem Giuseppem Antioniem Anastasiem Voltou. Článek se skládal ze sériového zapojení zinkové a měděné elektrody, mezi kterými byla kůže namočená v roztoku kyseliny. Jeho vylepšenou verzí je pak Daniellův článek, zkonstruovaný Johnem Fredericem Daniellem v roce 1836. Vylepšení spočívá ve využití vodíkových bublin, které vznikají v elektrolytu galvanického článku, druhým elektrolytem. Jako druhá elektroda a elektrolyt byla použita měď a síran měďnatý. Aby článek správně fungoval je nutné spojit poločlánky tak, aby se mezi nimi mohly pohybovat ionty. K tomu se používá buď keramická bariéra nebo v případě, že jsou elektrolyty v oddělených



Obr. 1.4: Vznik elektrické dvojvrstvy na rozhraní zinku a $ZnSO_4$

nádobách, solný můstek. Daniellův článek byl také historicky významný při určování definice voltu. V roce 1881 bylo navrženo, aby napětí na Daniellově článku určovalo hodnotu 1 voltu. Dnes tato definice neplatí a napětí na článku je ve skutečnosti 1,1 V při 25 °C [8].



Obr. 1.5: Schéma Voltova článku

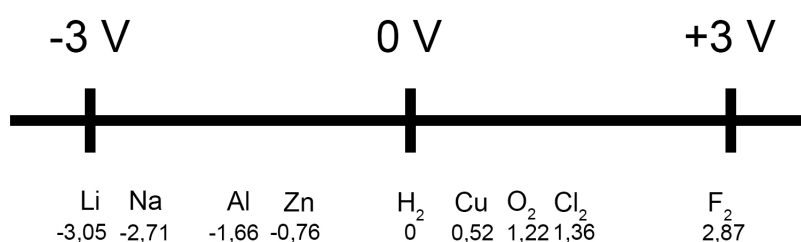
1.3.6 Elektrochemický potenciál

K průchodu proudu mezi elektrodou a elektrolytem jsou zapotřebí alespoň dvě elektrody, které dohromady tvoří elektrochemický článek. Rozlišujeme několik druhů elektrochemických článků na základě průchodu proudu. Pokud proud mezi elektrodami prochází samovolnými procesy, jde o článek galvanický nebo koncentrační. Pokud proud prochází elektrodami jako vynucený děj kvůli připojení stejnosměrného proudu, jde o tzv. elektrolyzér.

Jako elektrodu můžeme použít jakýkoliv pevný nebo kapalný materiál, který je alespoň částečně elektronově vodivý a jako elektrolyt můžeme použít jakýkoliv materiál, který je alespoň částečně iontově vodivý [1].

Rychlost, kterou probíhá ionizace atomu kovu a redukce oxidační složky korozního prostředí je závislá na hodnotě elektrochemického potenciálu [4].

Elektrochemický potenciál udává, jak ochotně vydává látka své elektrony a jako referenční materiál používá vodík (H_2). Potenciál 0 V vztažený k vodíkové elektrodě je označován jako standardní elektrodový potenciál se značkou E_0 . Základní kovy jsou zobrazené na ose níže:



Obr. 1.6: Řada látek seřazená podle jejich elektrochemického potenciálu

Čím více je látka vlevo, tím spíše vydá své elektrony a čím více je látka vpravo, tím ochotněji je přijímá. Například elektrochemické napětí kyslíku (O_2) je 1,224 V. Koroze ve vodných roztocích se dělí na dva typy. Prvním je reakce s vodou při záporném napětí, což je např. železo, zinek nebo alkalické kovy. Druhým je reakce s prostředím obsahující kyslík, kde příkladem je koroze mědi na vzduchu [5].

Koroze také závisí na hodnotě pH elektrolytu. Závislost elektrochemického potenciálu na hodnotě ukazuje tzv. Pourbaixův diagram. Vodorovné čáry zobrazují redukčně oxidační reakce, které nejsou závislé na hodnotě pH, například:

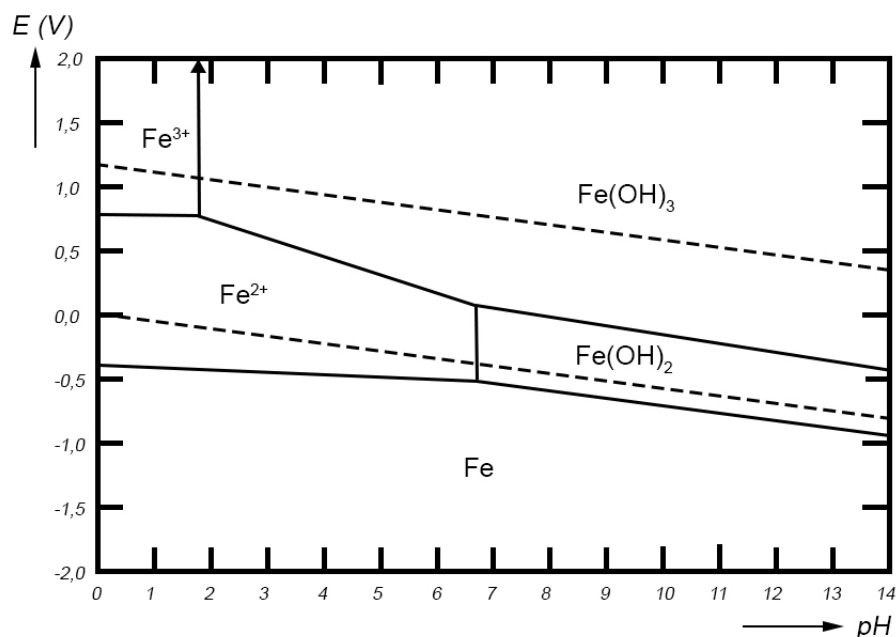


Svislé čáry zobrazují acidobazické reakce, při kterých nedochází k převodu elektronů:



Pásmo vyznačené přerušovanými čarami ohraničuje oblast stability vody. Pod pásmem se nachází oblast vodíku a nad ním oblast kyslíku. Jako příklad můžeme uvést, že kovové železo způsobí ve vodě vyvíjení kyslíku a nově vzniklý hydroxid železnatý bude oxidovat, protože všechny uvolněné elektrony budou spotřebovány reakcí: [6]





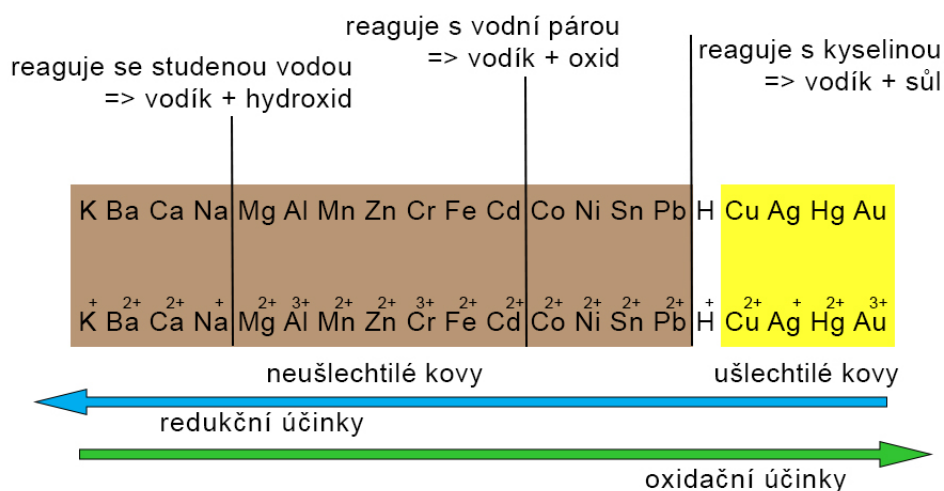
Obr. 1.7: Purbaixův diagram závislosti elektrochemického potenciálu na hodnotě pH [6]

1.3.7 Beketovova řada kovů

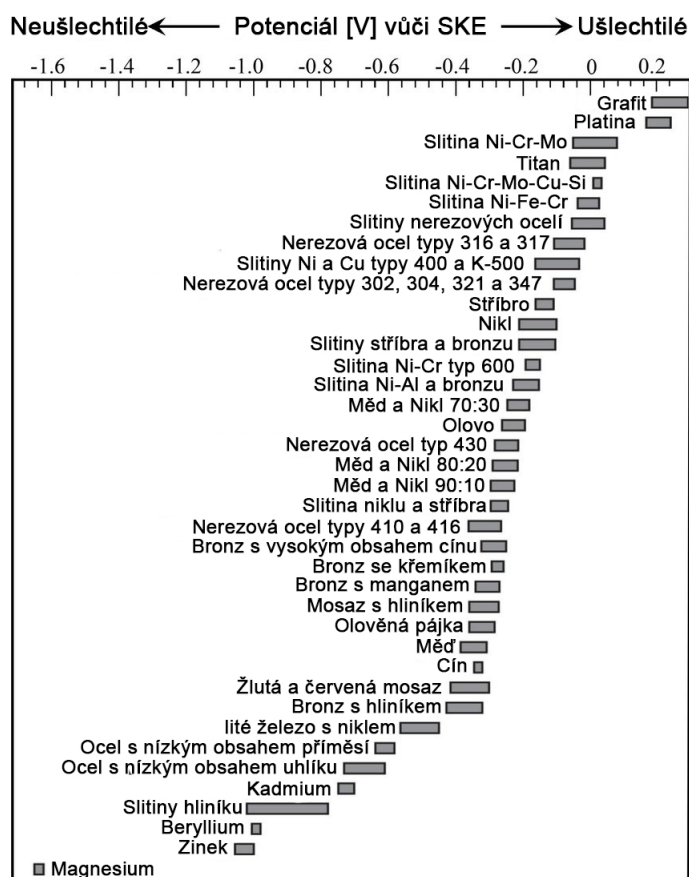
Beketovova řada kovů, v angličtině pod názvem *galvanic series*, je řada kovů seřazená podle jejich standardního elektrodového potenciálu, často doplněna o jejich oxidační a redukční vlastnosti. Kovy bývají také rozdělené podle jejich ušlechtilosti nebo podle agresivity elektrolytů, se kterými reagují. Řada nám ohledně redoxních reakcí říká:

- kov je schopen vyredukovat z roztoku všechny kovy v řadě napravo od něj
- kov může být zoxidován jakýmkoliv kovem v řadě nalevo od něj

Na obrázku níže je vyobrazena Beketovova řada kovů se samotnými kovy v horním řádku a s jejich oxidačním číslem v řádku spodním. Neušlechtilé kovy jsou rozdělené do skupin podle jejich reakcí s elektrolyty. Kompletní řada kovů bývá spíše v podobě seznamu, nebo v grafickém zobrazení připomínající graf z důvodu překrývání vlastností prvků a jejich rozdílných vlastností v různých stavech. Tyto řady nebývají vztažené k vodíku, ale k tzv. *SCE*, což je anglická zkratka pro *Saturated Calomel Electrode*, tedy saturovanou kalomelovou elektrodu. Kalomelová elektroda je tvořena roztokem chloridu draselného (KCl), ve kterém je ponořena rtuť pokrytá chloridem rtuťným (Hg_2Cl_2), kterému se ve formě minerálu říká kalomel [25].



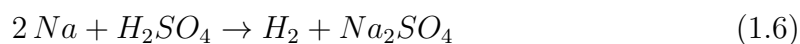
Obr. 1.8: Zjednodušená verze Beketovovy řady kovů

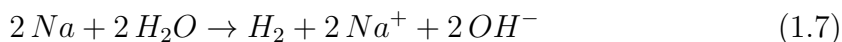


Obr. 1.9: Podrobnější verze Beketovovy řady kovů [13]

Reakce kovů s kyselinami

Kovy nalevo od vodíku jsou schopné redukovat vodík a oxidovat samy sebe, např.:



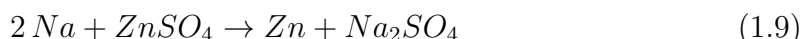


Kovy napravo od vodíku redukují sebe a oxidují vodík:



Reakce kovů mezi sebou

Kov v řadě vlevo dokáže redukovat kov v řadě napravo od něj, čímž sám sebe oxiduje, nebo naopak, jak ukazují příklady:



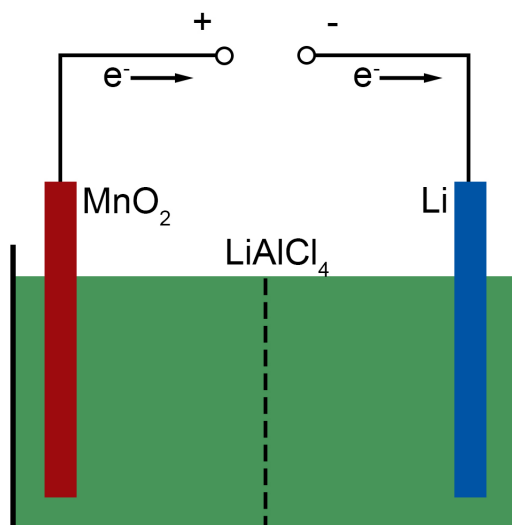
1.4 Elektrochemické zdroje elektrické energie

Při spojení všech výše popsaných technologií vznikne kompletní samostatný elektrochemický zdroj elektrické energie nebo článek pro elektrolýzu elektrod. Elektrochemické články se dělí na dva základní typy - galvanické a elektrolytické, taktéž zvané elektrolyzéry. Oba články jsou složené z elektrolytu, solného můstku a dvou elektrod, mezi kterými proudí elektrony. Jinak můžeme elektrochemické články rozdělit podle jejich schopnosti opětovného nabíjení na primární a sekundární [20].

1.4.1 Galvanické články

Galvanický článek využívá rozdílu potenciálů na elektrodách, který je zapříčiněn chemickými reakcemi mezi elektrodami a elektrolytem. U galvanických článků jsou tyto chemické reakce samovolné. Při výběru materiálů je důležité sledovat krom výsledného potenciálu i další parametry, jako je například elektrický výkon nebo kapacita článku. Pro katodu bývají používány materiály jako zinek, lithium nebo kadmium a pro anodu se používá oxid manganičitý (MnO_2 , též zvaný burel) nebo oxid stříbrný (Ag_2O). Používané elektrolyty jsou již popsány výše, ale jako příklad můžeme ještě uvést hydroxid draselný (KOH) [20].

V poslední době jsou nejhojněji využívány lithiové články, díky své vysoké kapacitě i při vysokých proudech, velice vysoké životnosti a nemožnosti vytéct. Nejběžnějším článkem je mincová baterie CR2032 díky své velikosti, ceně a kapacitě.



Obr. 1.10: Schéma galvanického článku



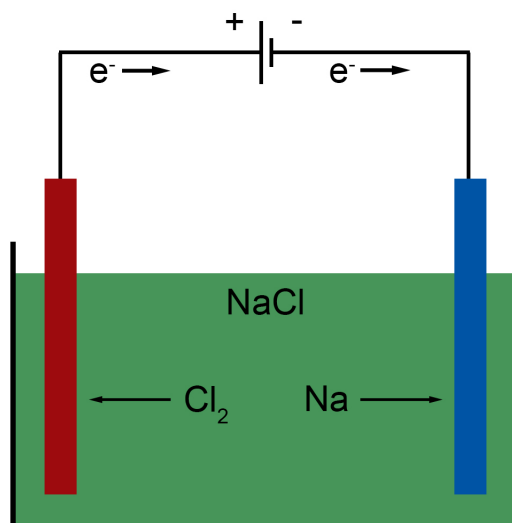
Obr. 1.11: Fotka lithiového článku CR2032 [22]

Primární články není možné nabíjet a poté, co chemické reakce uvnitř skončí a článek se vybije, jsou určeny k likvidaci. Články, ve kterých je elektrolyt nasáknutý do kladné elektrody, a není tedy tekutý, se označují jako *suché články*. Suchým článkem je například zinko-uhlíkový článek se zinkovou katodou, anodou z burelu a práškového uhlíku a s elektrolytem z roztoku chloridu amonného (NH_4Cl , známého také jako salmiak) [21].

1.4.2 Elektrolytické články

Elektrolytické články zjednodušeně řečeno fungují na stejném principu jako články galvanické, ale v opačném směru. Místo přeměny chemické energie samovolnými oxidačně-redukčními ději na energii elektrickou, využívají přiložené stejnosměrné napětí pro vynucení chemických reakcí. Jelikož je tok elektronů obrácený, je obrá-

cená. Jako příklad můžeme uvést článek z obrázku níže:



Obr. 1.12: Schéma elektrolytického článku

Při přiložení stejnosměrného napětí na elektrody dojde k chemické reakci, při které se v roztoku chloridu sodného ($NaCl$) rozdělí molekula $NaCl$ na pevný sodík a plynný chlor, dle reakce níže.



Elektrony ze záporné svorky putují na katodu a dochází k redukci sodných iontů na atomy sodíku.



Záporné ionty chloru putují k anodě, dojde k jejich oxidaci a odevzdají elektrony za vzniku atomů chloru. Tyto atomy se spojí a vznikne plynný chlor Cl_2 .



Sekundární články, také zvané akumulátory, je možné téměř neomezeně dobíjet, protože jejich vnitřní chemické reakce jsou vratné a využívají právě tohoto principu. Účinnost těchto článků se pohybuje okolo 99 %. Jejich nevýhodou je ovšem mnohem vyšší cena oproti článkům primárním.

2 Praktická část

Cílem praktické části je zjištění a porovnání korozních vlastností předložených vzorků kovů, měřením procedurou lineární voltametrie, u kterých se pozorují hodnoty korozních proudů v jednotlivých oblastech. Dále se sleduje, jestli a jakým způsobem se u materiálu projevuje pasivace a hodnotí podobnost vývoje pasivační vrstvy na měřených vzorcích. Z naměřených hodnot se vytvoří polarizační křivky a tafelovy diagramy.

2.1 Termodynamika korozního systému

Změny energie a hnací síly v průběhu elektrochemických reakcí a směry samovolných reakcí v systému popisuje termodynamika. Termodynamikou lze určit podmínky, za kterých mohou elektrochemické reakce probíhat, ale nelze určit jejich rychlost [1].

Rovnovážný potoenciál E_r je závislý na koncentraci elektroaktivních složek podle Nernstovy rovnice a je ustavován na elektrodě v rovnováze. Tento potenciál se určuje podle rovnice $M \leftrightarrow M^{n+} + ne^-$ takto:

$$E_r = E_r^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{n+}]} \quad (2.1)$$

kde R je molární plynová konstanta, n počet vyměněných elektronů, F Faradayova konstanta, T absolutní teplota a $[M^{n+}]$ je koncentrace iontů kovu v roztoku. Elektrodotový potenciál E je potenciál porovnáváný proti referentní elektrodě. Standardní rovnovážné potenciály (E_r^0) elektrochemických reakcí jsou vždy v závislosti na vodíkové elektrodě, protože její potenciál je smluvně prohlášen za nulový [1].

Rovnovážný potenciál elektrody je spojený se Gibbsovou energií a její změnou podle vztahu:

$$\Delta G = -nFE_r \quad (2.2)$$

Rychlost elektrochemické reakce na elektrodě, při níž dochází ke změně oxidačního stupně složky reakce, lze vyjádřit pomocí elektrického proudu. K tomu slouží Faradayovy zákony elektrolýzy. Látková bilance elektrochemické přeměny je podle nich ve vztahu k prošlému náboji. Hmotnost látky, která vznikla, nebo byla spotřebována v soustavě je úměrná prošlému náboji a tyto hmotnosti jsou při průchodu proudu o stejném náboji v poměru chemických ekvivalentů. To lze vyjádřit následujícím vztahem:

$$\frac{m}{\tau} = \frac{MI}{nF} \quad (2.3)$$

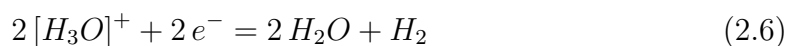
kde m je hmotnost, τ čas, podíl těchto dvou složek je tedy rychlost reakce, M je molární hmotnost a I procházející proud. Pokud je změna hmotnosti vztažena na jednotku plochy, procházející proud je vyjádřen proudovou hustotou j [1].

V elektrochemii platí, že oxidace je děj probíhající na anodě a oxidace je děj probíhající na katodě, což zůstává stejné, nezávisle na tom, zda je děj samovolný, nebo vynucený. Polarita anody a katody je naopak závislá na tom, zda je děj samovolný, nebo vynucený. Při samovolném průchodu proudu je katoda kladná a anoda záporná, jelikož jsou elektrody uvolňovány z katody a přechází na anodu, což je případ galvanických a koncentračních článků. Při vynuceném průchodu proudu je to právě naopak, anoda je kladná a katoda záporná. To je případ elektrochemických ochranných protikorozních procesů nebo v případě koroze zapříčiněné bludnými proudy [1].

Elektrická vodivost elektrolytu a kovu umožňuje, aby na povrchu kovu probíhaly oxidační a redukční reakce. Obě tyto reakce probíhají zároveň, za daných podmínek a při rovnovážných potenciálech můžou dosáhnout rovnováhy. Z pohledu mimo soustavu neprobíhá při tomto potenciálu žádný děj, jelikož rychlost, kterou probíhá oxidace je stejná, jako rychlost, kterou probíhá redukce. Tuto rychlost je možné vyjádřit výměnnou proudovou hustotou j_0 a matematicky lze zapsat jako:

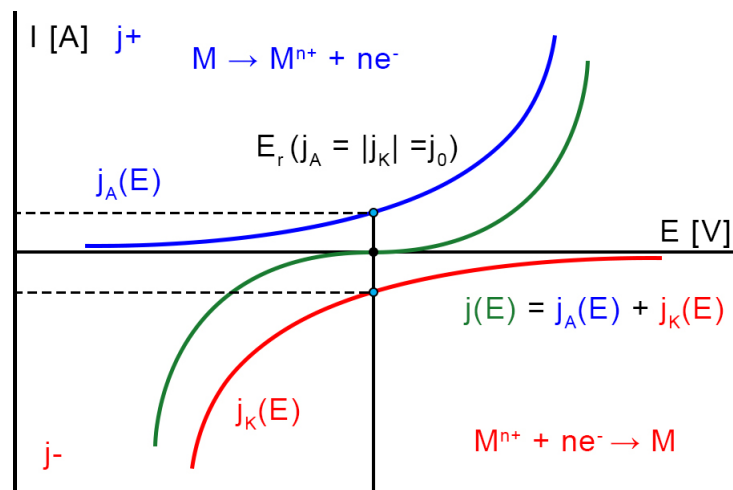
$$j_0 = j_A = |j_K| \quad (2.4)$$

Jako příklad slouží zinek ponořený do kyseliny, kde se zinek oxiduje a hydroxoniové ionty se redukují na vodík. Tyto elektrochemické reakce probíhají podle obecné rovnice $M \leftrightarrow M^{n+} + ne^-$. Částečné reakce probíhají v obou směrech a můžou dosáhnout rovnovážného stavu s rovnovážným potenciálem, když se katodická proudová hustota redukce vodíku (j_K) a anodický proudová hustota oxidace zinku (j_A) budou rovnat a výsledná proudová hustota (j_0) bude nulová, jelikož je dána jejich součtem podle vzorce výše [5].



Průběh anodické a katodické polarizace se vyjadřuje polarizační křivkou, která zobrazuje závislost poměru dílčí anodické a katodické proudové hustoty. Redoxní reakce

probíhají při korozním potenciálu E_{corr} , který leží mezi krajními hodnotami. Potenciál koroze se ustálí právě v hodnotě, kde se proudy rovnají a označuje se jako rovnovážný potenciál E_r . Rychlost průběhu reakcí je možné ovlivnit změnou potenciálu elektrody[1].



Obr. 2.1: Polarizační křivka s vyznačeným rovnovážným dějem [5]

Aby mohlo dojít k průchodu proudem systémem, je nutné, aby systém obsahoval alespoň dvě elektrody. Při samotném průchodu proudem jsou elektrody vychylovány z rovnováhy a začne na nich docházet k redoxním reakcím. Z elektrody, na které se potenciál zvýšil, se stává anoda a začne na ní docházet k oxidaci, a na druhé elektrodě s nižším potenciálem začne docházet k redukci a stává se z ní katoda. Rozdíl mezi těmito dvěma potenciály se označuje jako přepětí (η) [1].

Přepětí je zapříčiněno malou rychlostí při přenosu náboje elektrody do elektrolytu nebo opačně. Vzorec pro přepětí je tedy vyjádřen jako rozdíl napětí na elektrodě (E_j) a rovnovážného napětí (E_r):

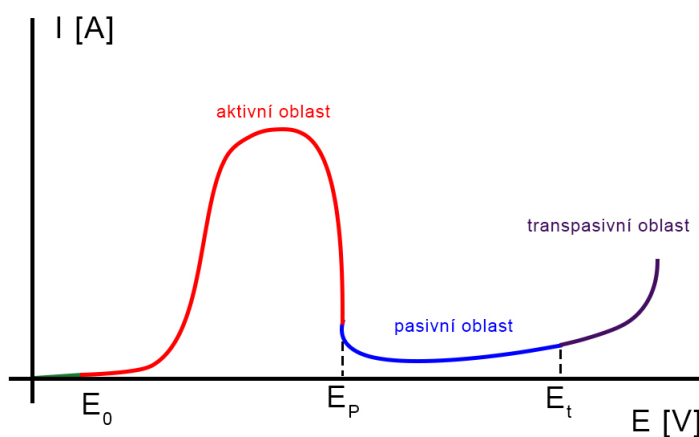
$$\eta = E_j - E_r \quad (2.7)$$

Napětí U , potřebné, aby mezi elektrodami v elektrolytu mohl protékat proud je dáno třemi složkami. První složka je termodynamická a jde o rozdíl rovnovážných potenciálů elektrod. Druhá složka je kinetická a jde o rozdíl přepětí na elektrodách. Poslední složkou je složka odporová, tvořená měrným elektrickým odporem elektrolytu ρ_E a vzdáleností mezi elektrodami l :

$$U = (E_{rA} - E_{rK}) + (\eta_A - \eta_K) + j l \rho_E \quad (2.8)$$

2.1.1 Pasivita

Pasivita materiálu je stav, kdy neprobíhají předpokládané redoxní reakce, což znamená, že koroze se neřídí vždy podle Beketovovy řady kovů. Příkladem je železo v silné kyselině. Železo se nachází v řadě nalevo od vodíku a proto by mělo v silné kyselině korodovat. Místo toho se ale pasivuje a nekoroduje téměř vůbec. Častěji ale nastává opačný případ, kdy železo v neutrálním prostředí koroduje rychleji, protože si vytváří na povrchu rez a tím se koroze urychluje. Ve všech případech, kdy kov přejde do pasivního stavu, se jeho potenciál posune k vyšším kladným hodnotám, což jsou hodnoty charakteristické pro ušlechtilé kovy. Tento posun může být buď přirozený vlivem prostředí, nebo může být vyvolán uměle. Při přechodu do pasivního stavu se snižuje proudová hustota anodického rozpouštění kovu a tím dochází ke snížení rychlosti koroze [5].



Obr. 2.2: Polarizační křivka s vyznačenou oblastí pasivace [5]

2.1.2 Kinetika korozního systému

Kinetické aspekty korozního systému bývají často důležitější, než aspekty termodynamické. Pomocí Tafelových diagramů je možné vypočítat kinetické parametry korozního systému. Pomocí výpočtů je možné určit korozní potenciál E_{corr} a korozní proud I_{corr} , který je složen z parciálního anodického a katodického proudu. Díky těmto výpočtům je možné určit např. rychlost koroze sledovaného materiálu. Z Tafelova diagramu je možné určit směrnici anodické reakce β_a a katodické reakce β_c nebo parametry a a b [29].

Tafelovu rovnici je možné vyjádřit v pracovním tvaru:

$$E = a + b \cdot \log|i| \quad (2.9)$$

Pro $E \gg E_{corr}$ se předpokládá, že převládají anodické reakce a pro $E \ll E_{corr}$ se předpokládá, že převládají katodické reakce. Jelikož reakce probíhají zároveň a po určité době nastane rovnovážný stav, je možné z naměřených dat aproximovat korozní potenciál E_{corr} a korozní proud I_{corr} [29].

Tuto aproximaci lze zapsat jako:

$$I \approx I_{corr} e^{\frac{\log(E-E_{corr})}{\beta_a}}, \quad \text{pro } E \gg E_{corr} \quad (2.10)$$

$$I \approx -I_{corr} e^{\frac{-\log(E-E_{corr})}{\beta_c}}, \quad \text{pro } E \ll E_{corr} \quad (2.11)$$

V grafu závislosti $\log|I|$ na E by tedy měly být dvě lineární oblasti pro $E \gg E_{corr}$ a pro $E \ll E_{corr}$ ve tvaru:

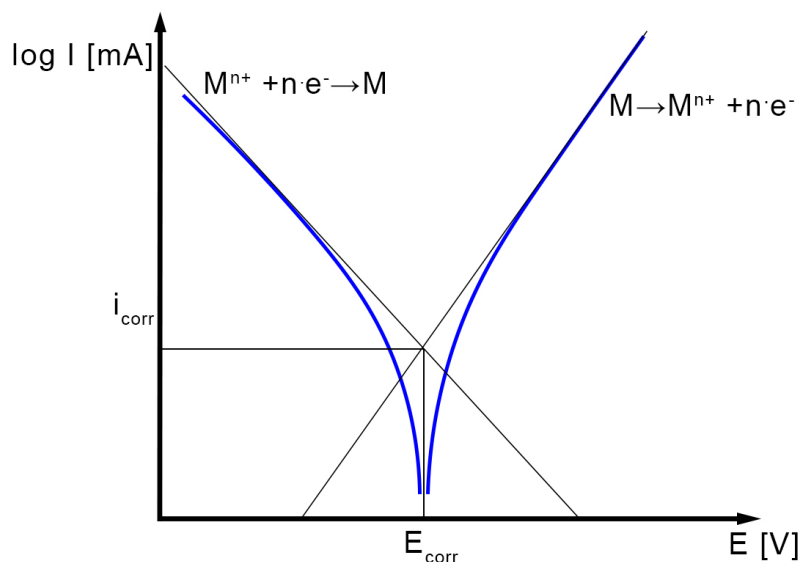
$$\log|I| \approx \frac{(E - E_{corr})}{\beta_a} + \log I_{corr}, \quad \text{pro } E \gg E_{corr} \quad (2.12)$$

$$\log|I| \approx \frac{(E_{corr} - E)}{\beta_c} + \log I_{corr}, \quad \text{pro } E \ll E_{corr} \quad (2.13)$$

Z těchto údajů je možné vypočítat rychlost koroze pomocí vzorce:

$$\nu_{corr} = 3272 \cdot \frac{I_{corr} \cdot EW}{\rho \cdot S} \quad (2.14)$$

kde ν_{corr} je rychlost koroze vyjádřená v milimetrech za rok (mmpy - milimeter per year), EW je ekvivalentní hmotnost (equivalent weight), ρ je hustota a S je měřená plocha materiálu.



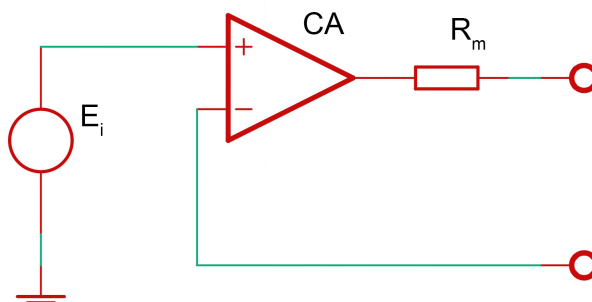
Obr. 2.3: Tafelův diagram [29]

2.2 Metody měření

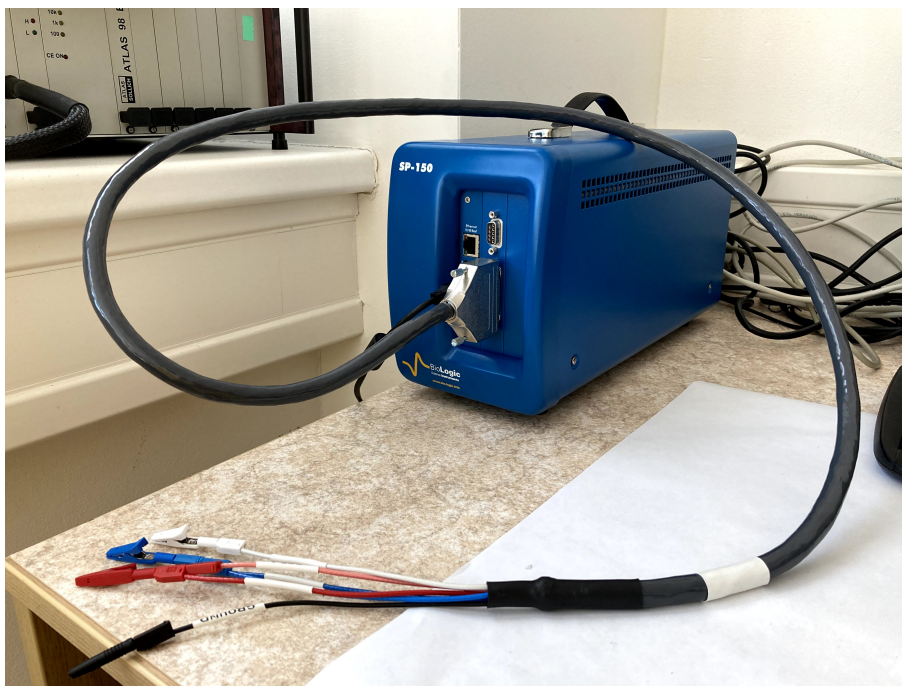
2.2.1 Potenciostat

Potenciostat je přístroj sloužící k ovládání a měření metodou třielektrodevého zapojení, kde jsou elektrody připojené na svorky přístroje. Potenciostat udržuje potenciál (E_i) mezi pracovní (WE) a referenční elektrodou (RE) pomocí upravování proudu procházející pomocnou elektrodou (CE). K tomu slouží ovládací operační zesilovač (CA) a rezistor (R_m).

Pro praktická měření je využíván potenciostat BioLogic SP-150 s přímým připojením na počítač a softwarem ke zpracovávání naměřených výsledků.



Obr. 2.4: Zjednodušené schéma vnitřní struktury potenciostatu



Obr. 2.5: Potenciostat BioLogic SP-150

2.2.2 Voltametrie

Voltametrie je elektrochemická metoda měření, která spočívá v měření závislosti proudu na potenciálu pomocí tříelektrodové konfigurace. Měřený proud prochází pracovní elektrodou (WE) a protielektrodou (CE). Potenciál pracovní elektrody, je vztažen k referentní elektrodě (RE) [26].

Metoda funguje na principu měření potenciálu a sledování elektrolytického proudu, což je proud procházející v okolí pracovní elektrody v důsledku redoxních reakcí. Výsledkem měření je voltamogram, což je graf zobrazující polarizační křivku se změnami elektrolytického proudu v závislosti na měřeném potenciálu. Informace o redoxní reakci lze vyčíst ze změny a velikosti elektrolytického proudu [27].

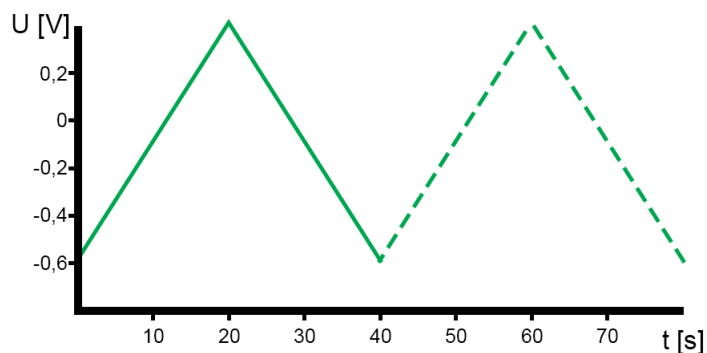
2.2.3 Lineární voltametrie

Lineární voltametrie (LSV z anglického *Linear Sweep Voltametry*) je základní metoda voltametrie, při které dochází k lineární změně napětí během nastaveného času. Výsledkem je pak graf zobrazující závislost proudové odezvy na napětí. Metodou lze zjišťovat složení roztoků a jejich koncentraci.

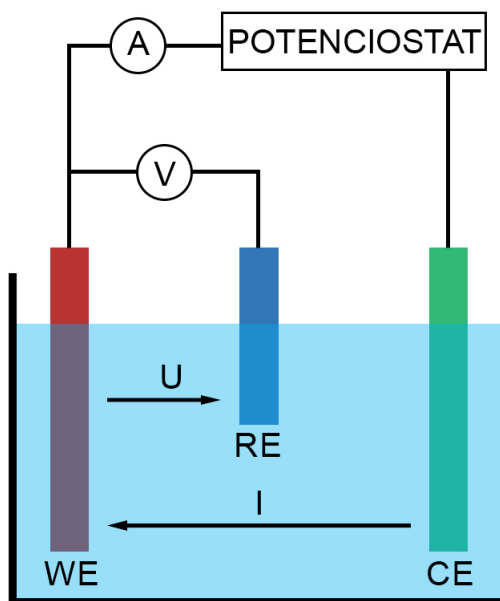
2.2.4 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (CV z anglického *Cyclic Voltammetry*) je jedna z nejrozšířenějších metod měření a bývá často prvním experimentem při stanovení elektroaktivních sloučenin, díky své univerzálnosti a snadným získáním informací [27].

Metoda funguje na principu lineární změny potenciálu pomocí potenciostatu. Potenciál roste až k nastavené hodnotě a poté klesá stejnou rychlostí. Cyklus se poté opakuje znovu, podle toho, na kolik opakování je měření nastaveno [27].



Obr. 2.6: Graf závislosti změny potenciálu na čase



Obr. 2.7: Cella s tříelektrodeovým zapojením pro cyklickou voltametrii

2.2.5 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je metoda pro zkoumání objemových a mezifázových elektrických vlastností pevných nebo kapalných látek spojených elektrolytem. EIS se využívá při kontrolách baterií, polovodičů, technologie tenkých vrstev a při zkoumání koroze a protikorozní ochrany [28].

EIS pracuje na principu, kdy se na pracovní elektrodu přikládá konstantní potenciál se střídavým napětím o amplitudě v rozsahu 5 – 10 mV a měří se střídavá složka proudové odezvy. Měření probíhá při potenciálu nezatíženého obvodu, což je potenciál proudově nezatížené elektrody, jinak také potenciál otevřeného obvodu (OCP z anglického *Open Circuit Potential*). Frekvence přiloženého střídavého napětí se s časem mění od vyšších k nižším frekvencím, v rozsahu přibližně od 1 MHz do 0,1 mHz. Pro takovéto měření se využívá tříelektrodového zapojení [28].

2.3 Použité elektrody

První elektrodou je pracovní elektroda (WE z anglického *working electrode*), která je vytvořena ze zkoumaného kovu. Druhá elektroda je elektroda referentní (RE), vyrobená z materiálu se stabilním potenciálem. Třetí elektrodou je pracovní elektroda, také označovaná jako protielektróda (CE z anglického *Counter electrode*) z ušlechtilého kovu.

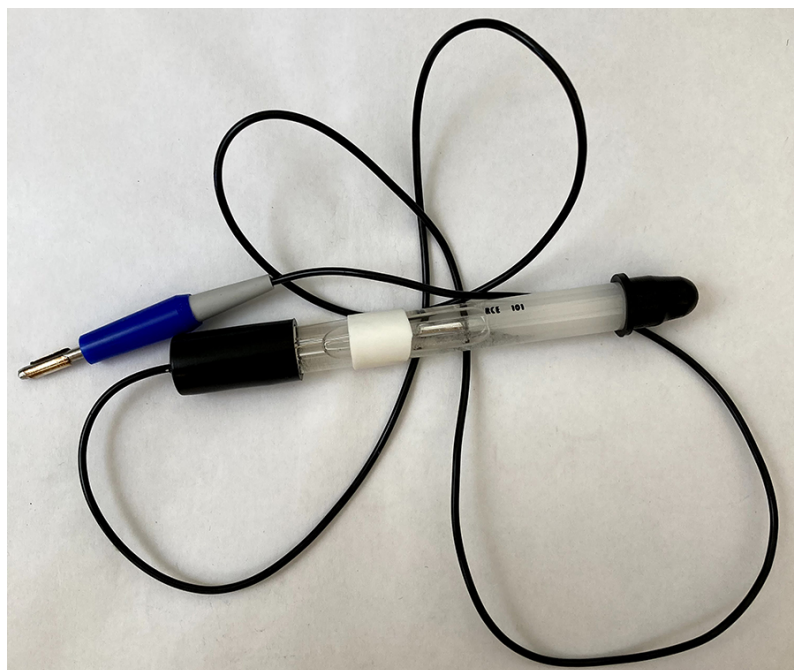
2.3.1 Referentní elektroda

Referentní elektroda je elektroda s přesně daným potenciálem, který je v čase stabilní. Důležitá je nepolarizovatelnost, což znamená, že i při průchodu proudu si zachovává stejnou hodnotu potenciálu. Polarizaci elektrody popisuje Nernstova rovnice, kde E' je potenciál při průchodu proudu a E potenciál bez zatížení a η je označována jako přepětí:

$$\eta = E' - E \quad (2.15)$$

V případě elektrod II. druhu je přepětí rovno nule a proto jsou vhodné jako referentní elektrody [5].

Pro měření byla použita nasycená kalomelová elektroda (SCE) se stabilním potenciálem -0,247 V.



Obr. 2.8: Saturevaná kalomelová elektroda

2.3.2 Pracovní elektroda

Pracovní elektroda je vzorek materiálu, jehož vlastnosti zkoumáme měřením. Jako vzorky kovů byly použity plíšky kovů a slitin o velikosti plochy přibližně $3,6 \text{ cm}^2$ z následujících materiálů:

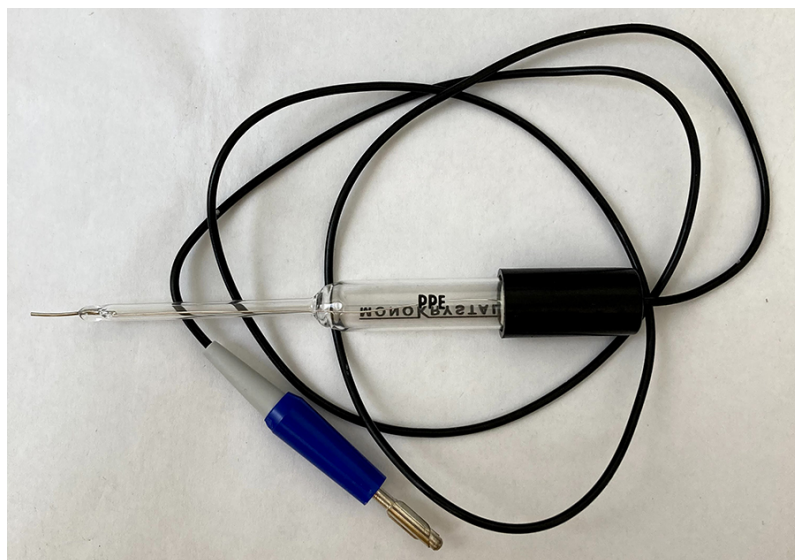
- Měď
- Hliník
- Železo
- Titan
- Nikl
- Bronz
- Mosaz
- Olovo
- Cín



Obr. 2.9: Roztříděné vzorky kovů a slitin

2.3.3 Pomocná elektroda

Pomocná elektroda slouží k vodivému spojení s elektrolytem, aby byla zajištěna možnost proudu téct přes pracovní elektrodu. Elektroda musí být dobře vodivá, málo polarizovatelná a netečná. Obvykle bývají vyrobeny ze zlata, uhlíku nebo platiny, ze které je vyrobena i elektroda používaná při měření.



Obr. 2.10: Platinová pomocná elektroda

2.4 Použité elektrolyty

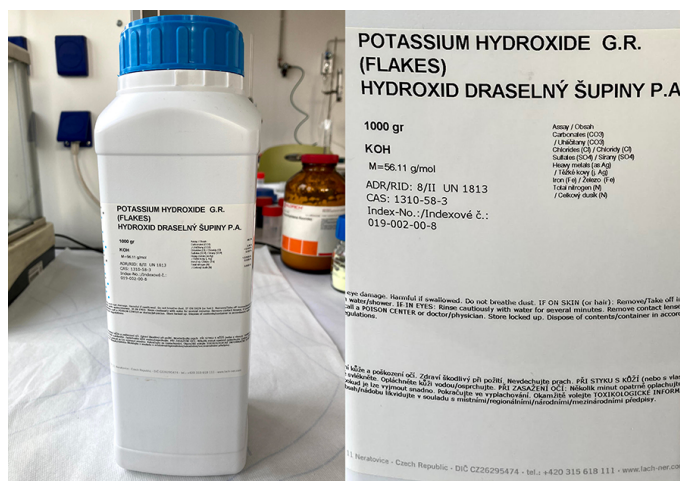
2.4.1 Hydroxid draselný

Pro celu v tříelektrodevém zapojení byl používán jednomolární roztok hydroxidu draselného (KOH). Hydroxid draselný je silná zásada s hodnotou pH 13,5. V elektrotechnice je často využíván jako elektrolyt v alkalických bateriích, tedy v článcích s elektrodami ze zinku (Zn) a oxidu manganičitého (MnO_2).

Elektrolyt byl připraven z vloček hydroxidu draselného rozmíchaných v demineralizované vodě. Byl připraven 1 litr elektrolytu podle vzorce pro látkové množství z 1 litru demineralizované vody a 56,11 g KOH:

$$m = M \cdot c \cdot V = 56,11 \cdot 0,5 \cdot 1 = 56,11 \text{ g} \quad (2.16)$$

kde m je hmotnost, M je molární hmotnost, c je koncentrace a V je objem.



Obr. 2.11: Vločky hydroxidu draselného a detail etikety

2.4.2 Chlorid draselný

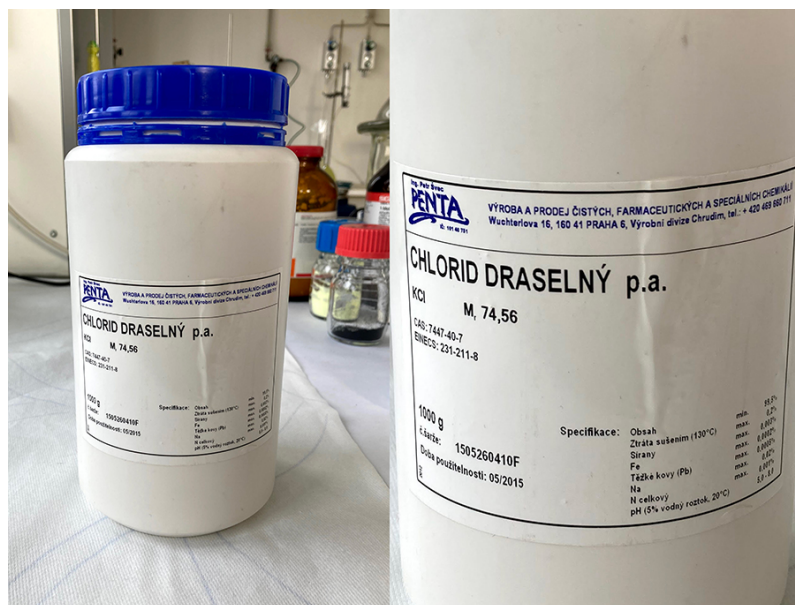
Chlorid draselný (KCl) je lehce kyselá látka s pH 6, která se často používá v potravinářství pod názvem E508, jako alternativa k chloridu sodnému (NaCl).

Roztok bylo nutné připravit pro uchovávání referentní kalomelové elektrody. Pro uchování elektrody je nutné, aby byl roztok nasycený, tedy aby byla koncentrace natolik vysoká, že se chlorid draselný v demineralizované vodě nebude rozpouštět.

Roztok byl připraven ze sypkého chloridu draselného rozmíchaného v demineralizované vodě. Bylo připraveno 500 ml roztoku podle vzorce pro látkové množství z

500 ml demineralizované vody a 111,84 g KCl:

$$m = M \cdot c \cdot V = 74,56 \cdot 3 \cdot 0,5 = 111,84 \text{ g} \quad (2.17)$$



Obr. 2.12: Sypký chlorid draselný a detail etikety KCl



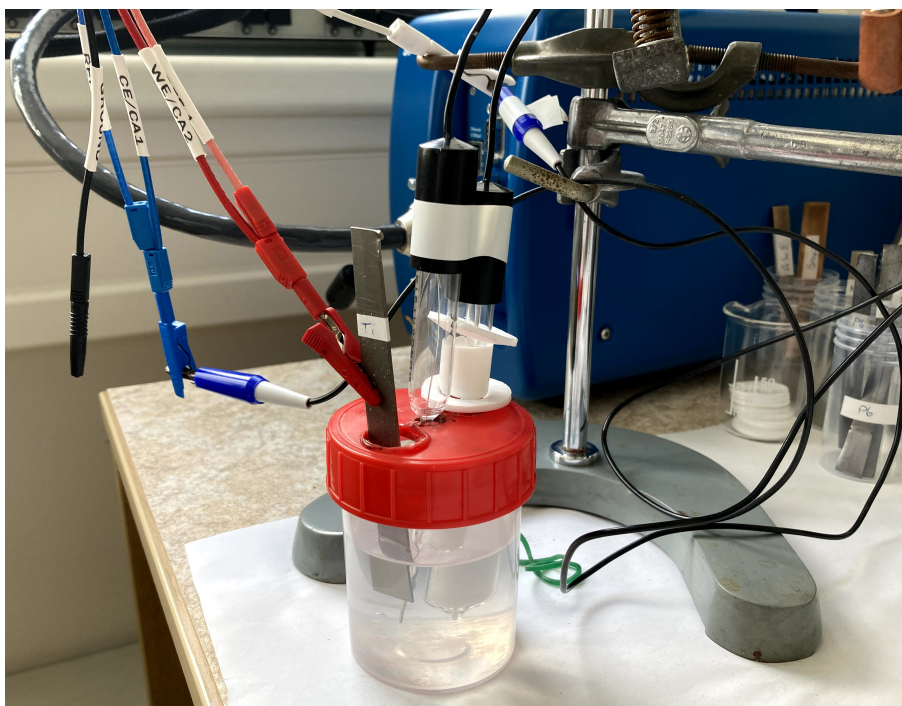
Obr. 2.13: Nasycený roztok 3 M KCl



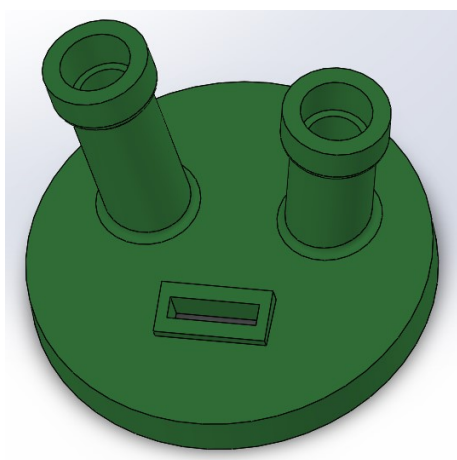
Obr. 2.14: Zásaditý elektrolyt 1 M KOH

2.5 Cela pro měření

Pro účely měření v laboratorní úloze byl vytvořen v programu SolidWorks model víka, které bude možné vytisknout pomocí 3D tiskárny a poté bude umístěno na skleněnou nádobu. Toto víko slouží pro správné umístění a upevnění elektrod a měřeného vzorku do cely pro minimalizování nepřesností při měření. Skleněná nádoba bude mít tvar válce s průměrem 80 mm a výškou 70 mm.



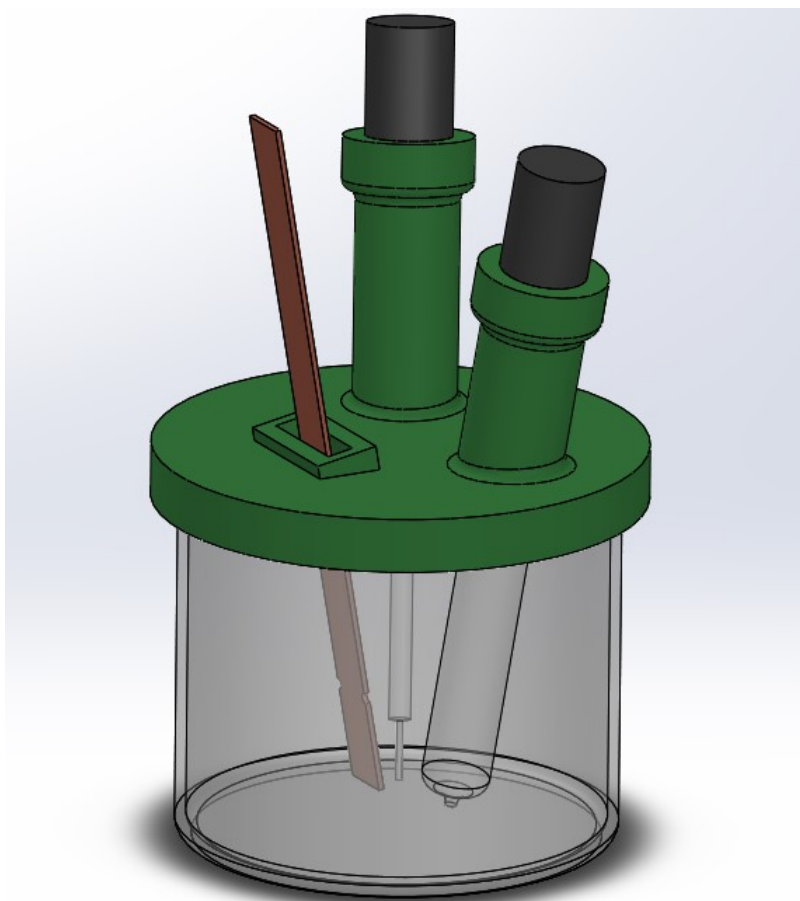
Obr. 2.15: Původní cela, ve které probíhalo měření



Obr. 2.16: Náhled modelu víka



Obr. 2.17: Podhled modelu víka



Obr. 2.18: model cely s elektrodami a měřeným vzorkem

2.6 Výsledky

2.6.1 Lineární voltametrie

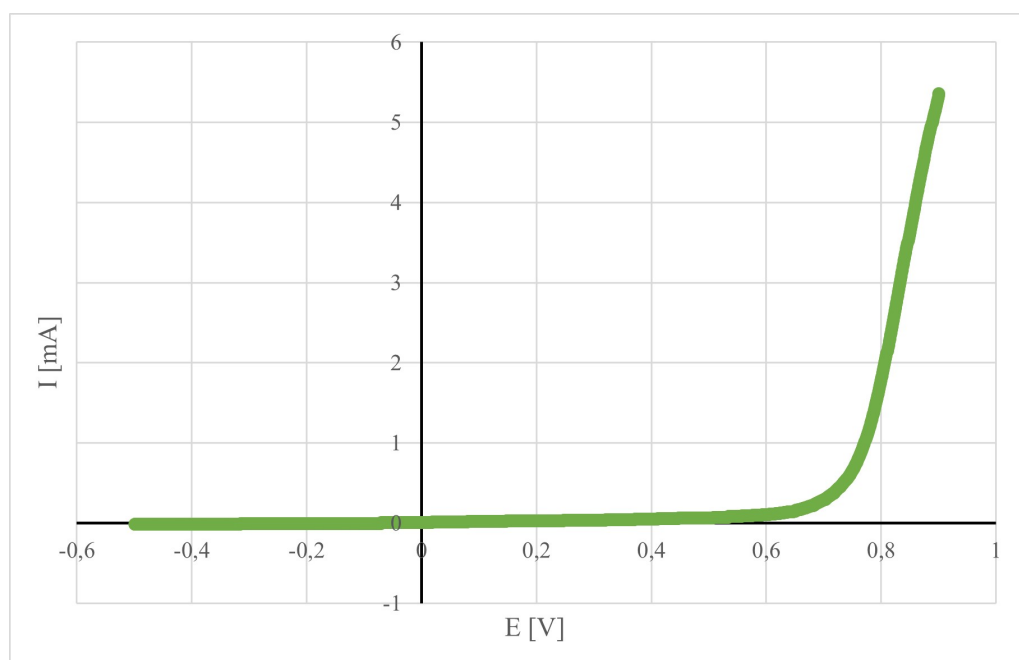
Rest for t_R =	0	h	0	mn	5,000 0	s
Limit $ dE_{we}/dt < dE_R/dt$ =	0,0	mV/h				
Record every dE_R =	0	mV				
or dt_R =	0,500 0	s				

Scan E_{we} with dE/dt =	10,000	mV/s	▼
from E_i =	-0,500	V vs.	Ref ▼
to E_L =	0,900	V vs.	Ref ▼

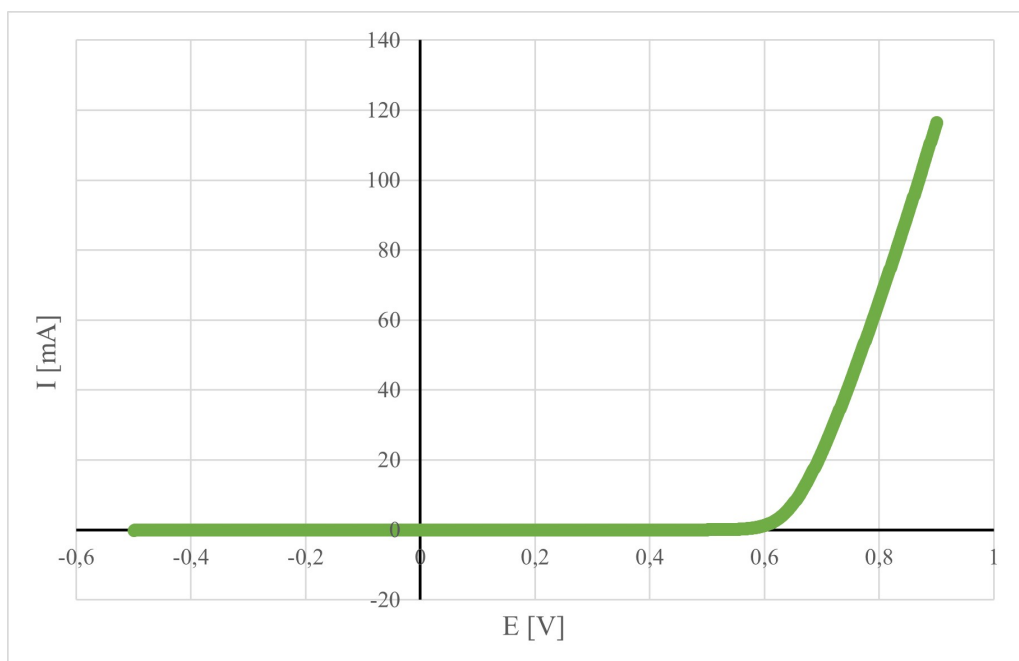
Record	<I>	▼
over the last	50	% of the step duration
average N =	10	voltage steps

E Range =	-2,5 V; 2,5 V	▼	...
Resolution = 305,18 μV			
I Range =	Auto	▼	...
Bandwidth =	5 - medium	▼	

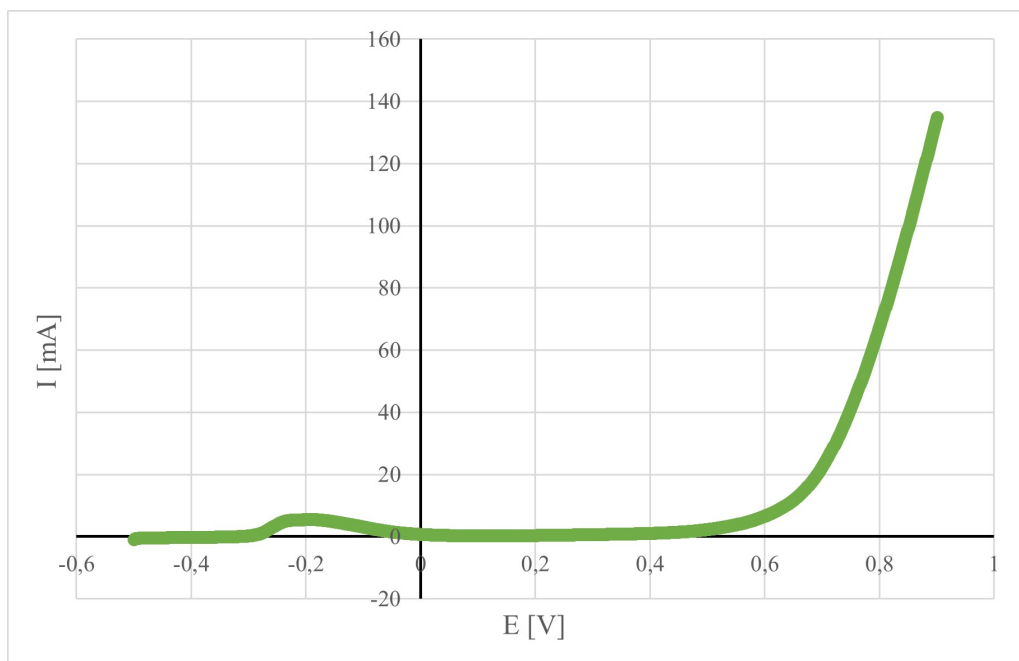
Obr. 2.19: Nastavení měřící procedury Linear Sweep Voltammetry pro software EC-Lab



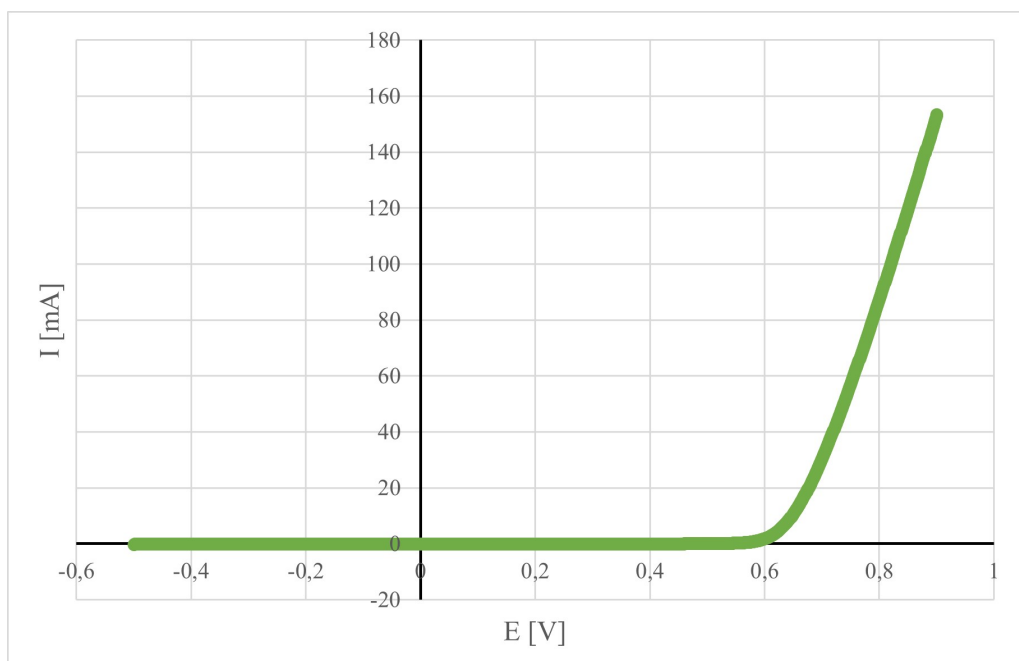
Obr. 2.20: Polarizační křivka titanu (Ti)



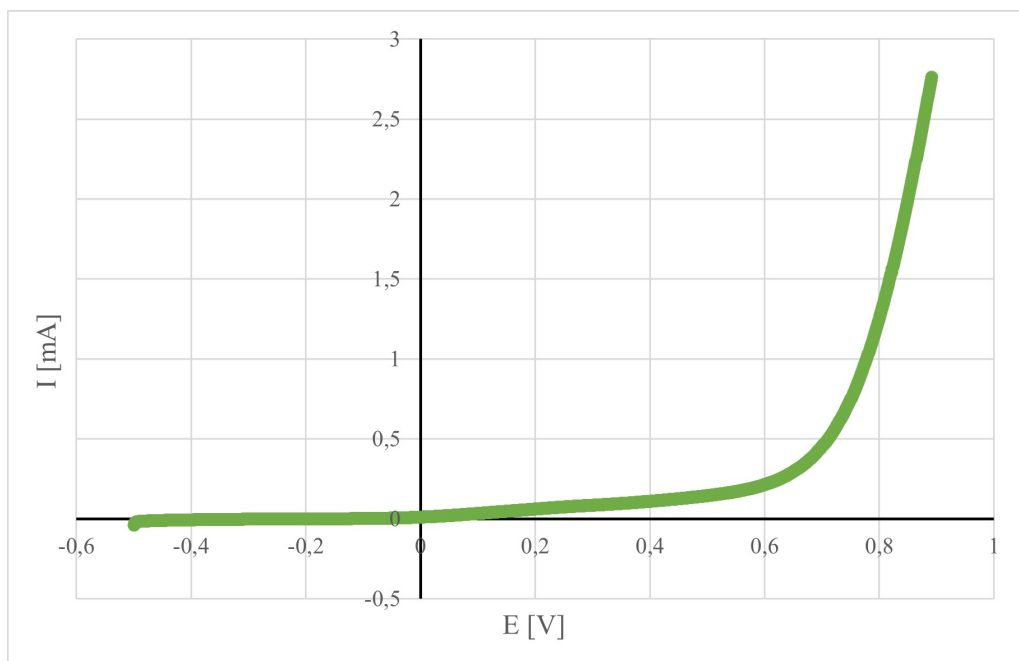
Obr. 2.21: Polarizační křivka hliníku (Al)



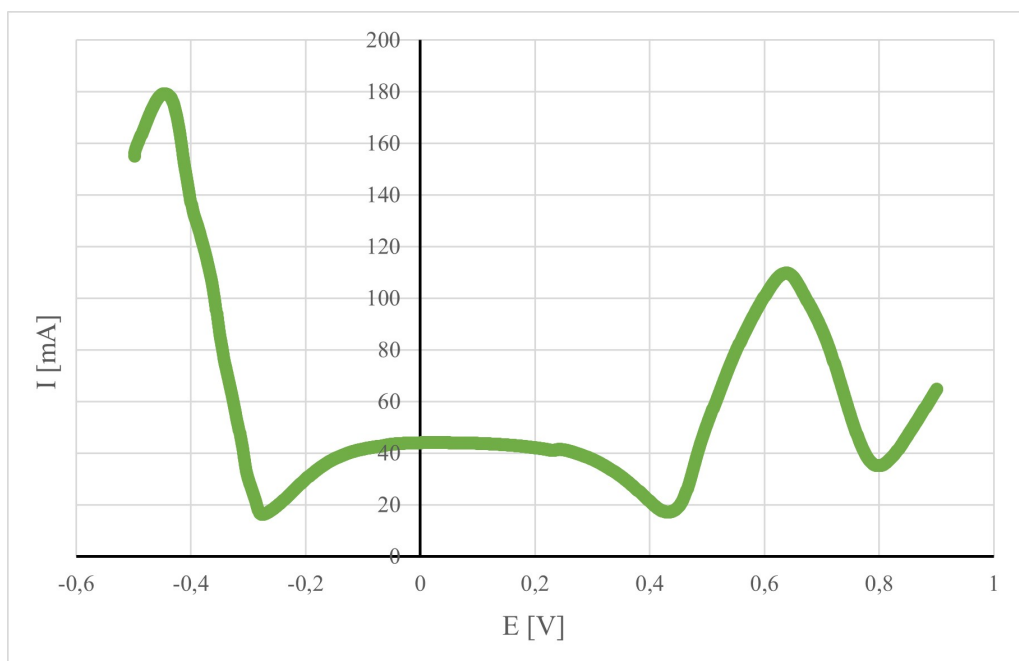
Obr. 2.22: Polarizační křivka mědi (Cu)



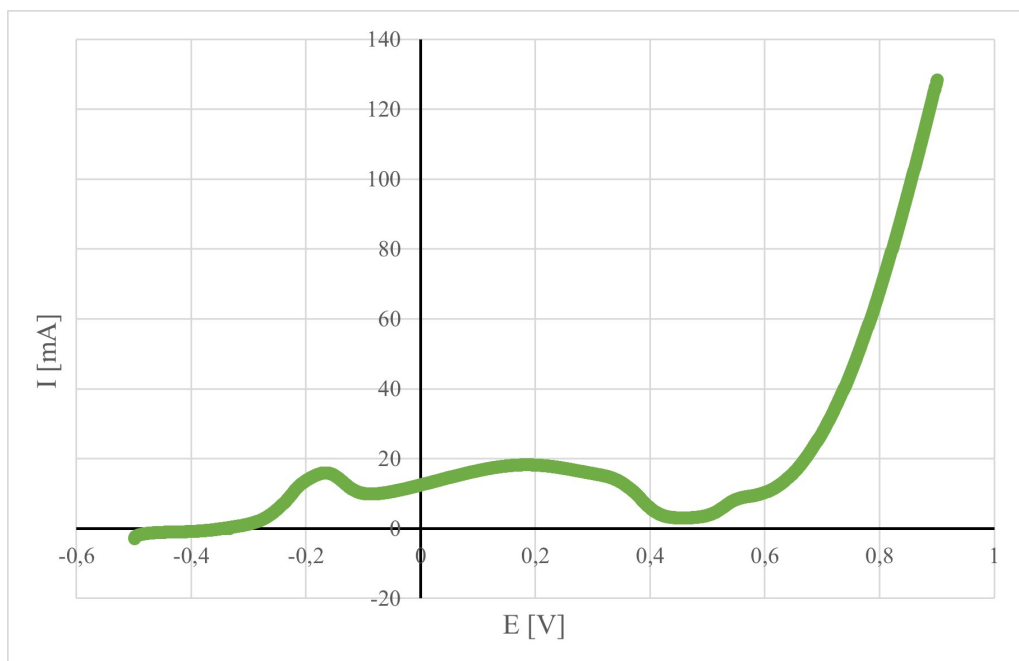
Obr. 2.23: Polarizační křivka železa (Fe)



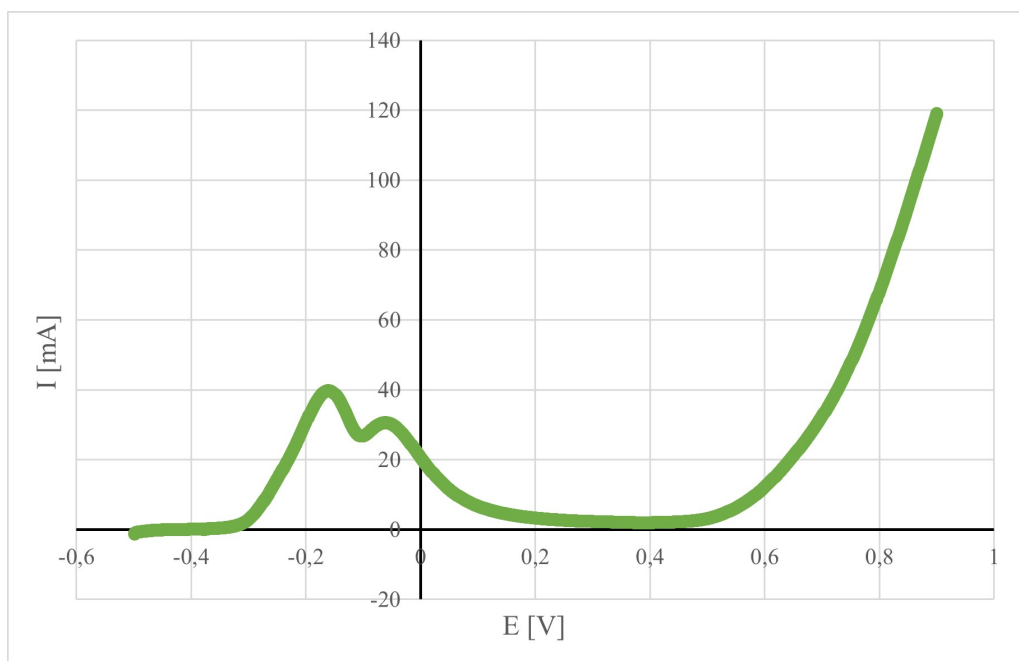
Obr. 2.24: Polarizační křivka cínu (Sn)



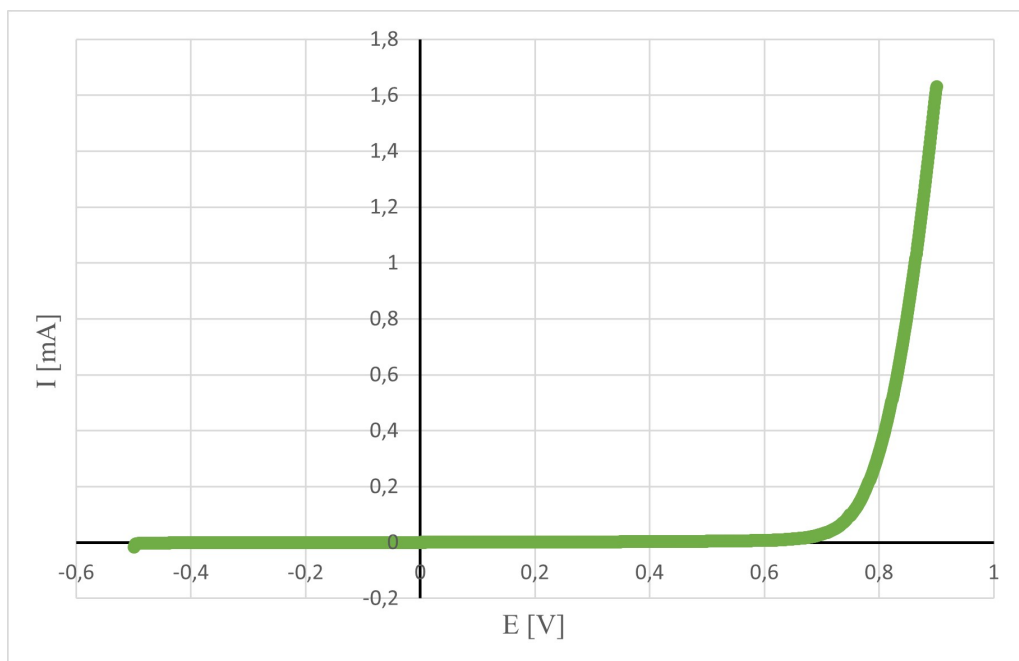
Obr. 2.25: Polarizační křivka olova (Pb)



Obr. 2.26: Polarizační křivka bronzu (CuSn)



Obr. 2.27: Polarizační křivka mosazi (CuZn)



Obr. 2.28: Polarizační křivka niklu (Ni)

2.6.2 Tafelovy diagramy

Příklad výpočtu korozní rychlosti pro hliníkový vzorek pro první řádek z tabulky:

$$\nu_{corr} = 3272 \cdot \frac{I_{corr} \cdot EW}{\rho \cdot S} \quad (2.18)$$

$$\nu_{corr} = 3272 \cdot \frac{0,683 \cdot 10^{-6} \cdot 8,994}{2,7 \cdot 3,6} = 2,067 \text{ mmpy} \quad (2.19)$$

Na vzorku o ploše $3,6 \text{ cm}^2$ bude tedy docházet k procesům, při kterých zkoroduje materiál do hloubky o 2,067 mm za rok.

Tab. 2.1: Tabulka výsledků z měření tafelových diagramů

Materiál	E_{corr} [mV]	I_{corr} [μA]	EW [g]	ρ [g cm^3]	β_a	β_c	ν_{corr} [mmpy]
Al	-338,921	0,683	8,994	2,700	536,4	185,8	2,067
Cu	-335,299	49,581	63,55	8,960	42,1	226,3	64,625
Sn	-380,438	0,960	29,677	7,310	122,8	115,9	3,542
Ni	-329,913	0,140	29,346	8,902	222,6	161,1	0,419
Ti	-385,321	0,221	11,967	4,500	205,9	175,4	0,534
Fe	-378,630	2,698	27,922	7,874	135,2	158,6	8,695
Pb	-830,349	229,668	51,8	11,290	49,5	151,4	957,738

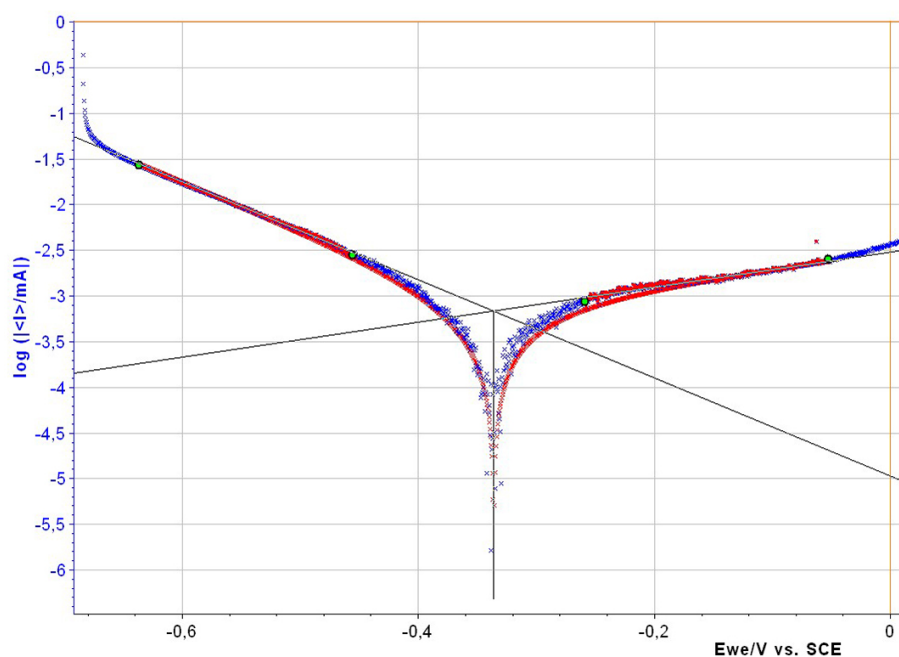
Rest for t_R = h mn s
 Limit $|dE_{we}/dt| < dE_R/dt$ = mV/h
 Record every dE_R = mV
 or dt_R = s

Scan E_{we} with dE/dt = mV/s
 from E_i = V vs.
 to E_L = V vs.

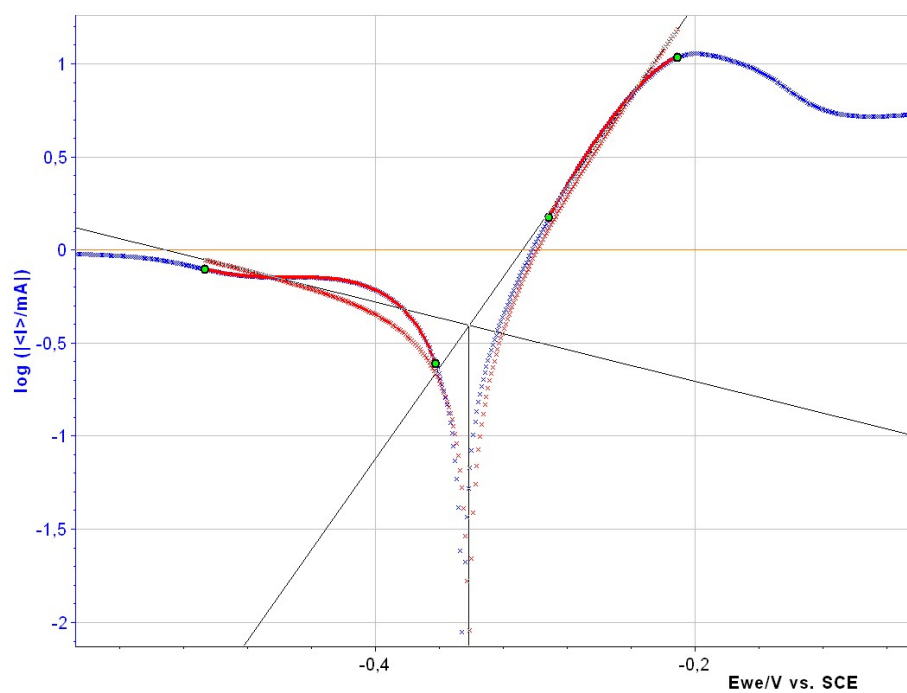
Record
 over the last % of the step duration
 average N = voltage steps

E Range =
Resolution = 100 μ V
 I Range =
 Bandwidth =

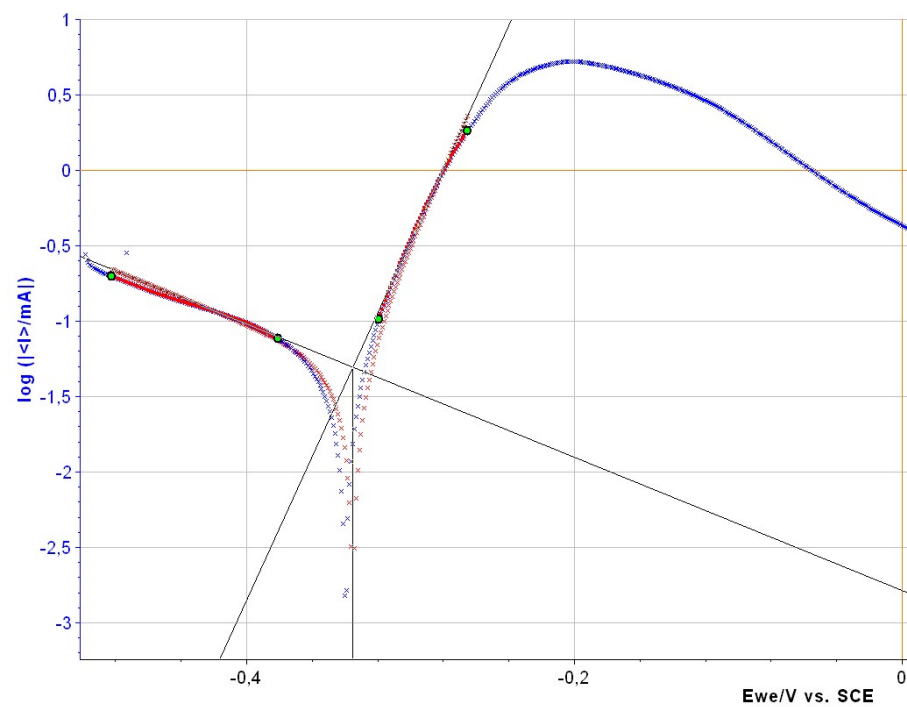
Obr. 2.29: Nastavení měřicí procedury Tafel Plot pro software EC-Lab



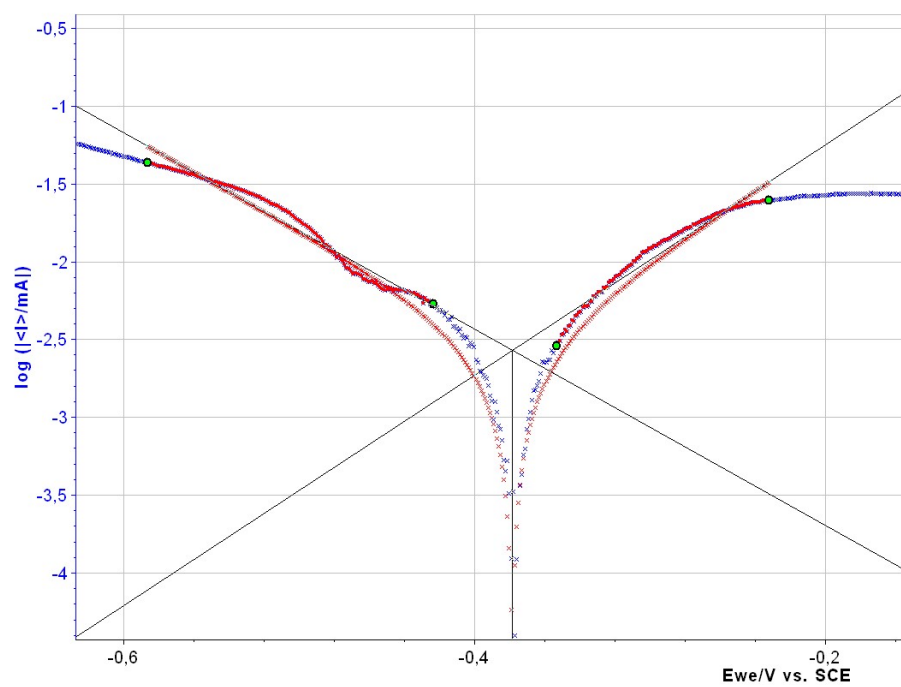
Obr. 2.30: Výsledky měření tafelových křivek pro hliník (Al)



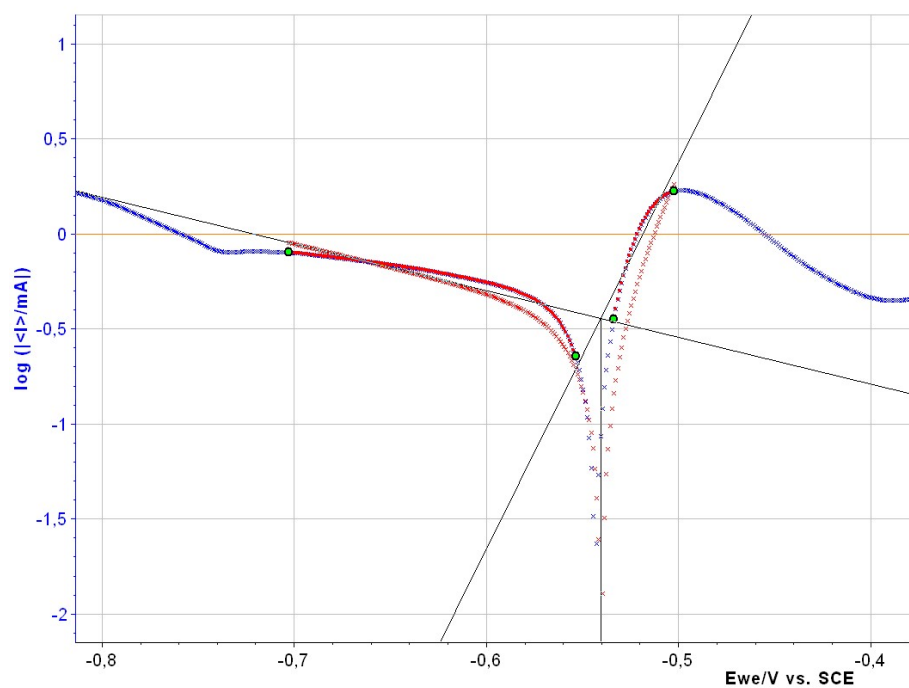
Obr. 2.31: Výsledky měření tafelových křivek pro bronz (CuSn)



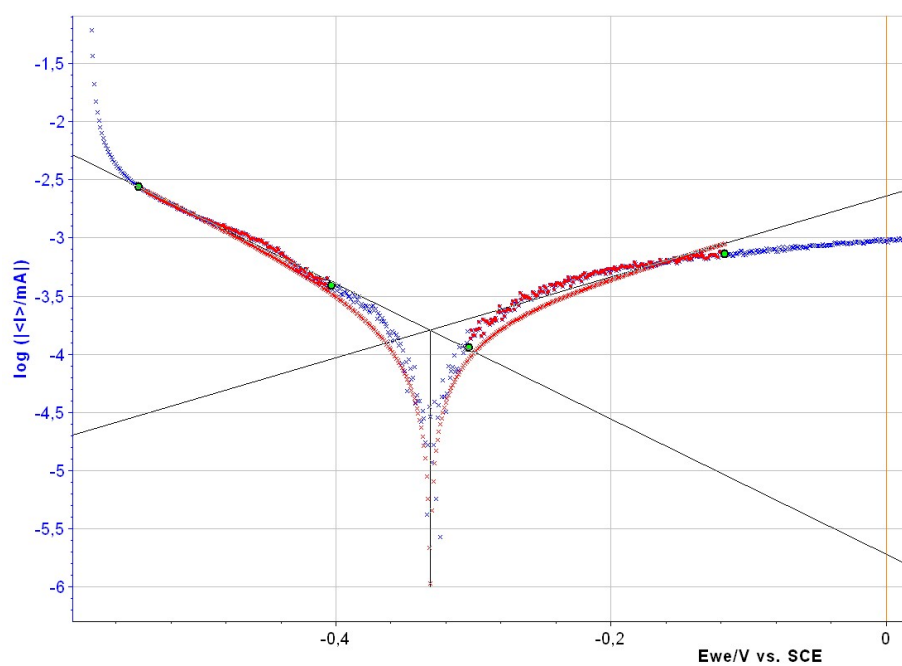
Obr. 2.32: Výsledky měření tafelových křivek pro měď (Cu)



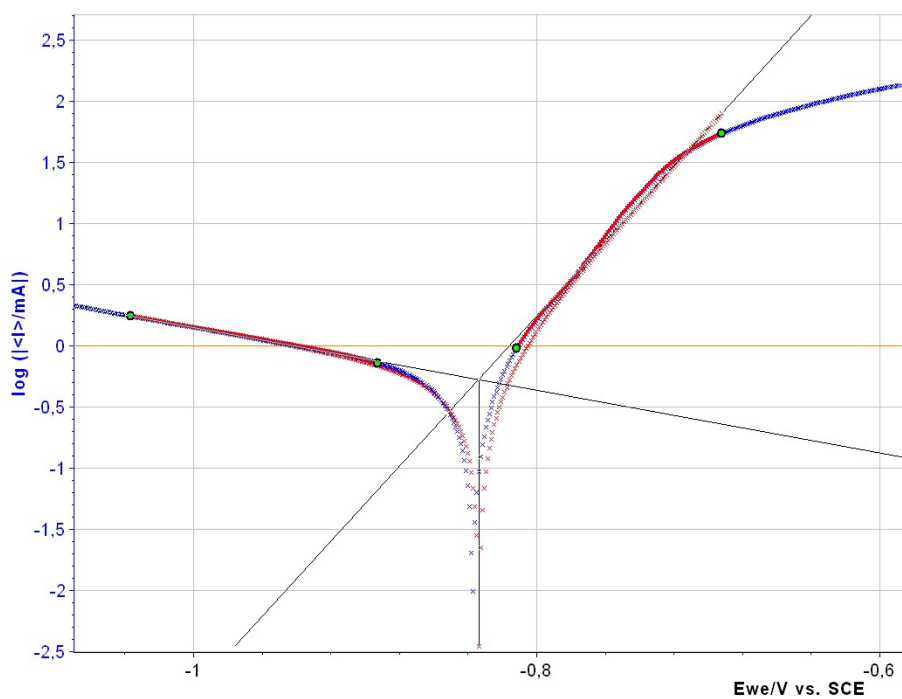
Obr. 2.33: Výsledky měření tafelových křivek pro železo (Fe)



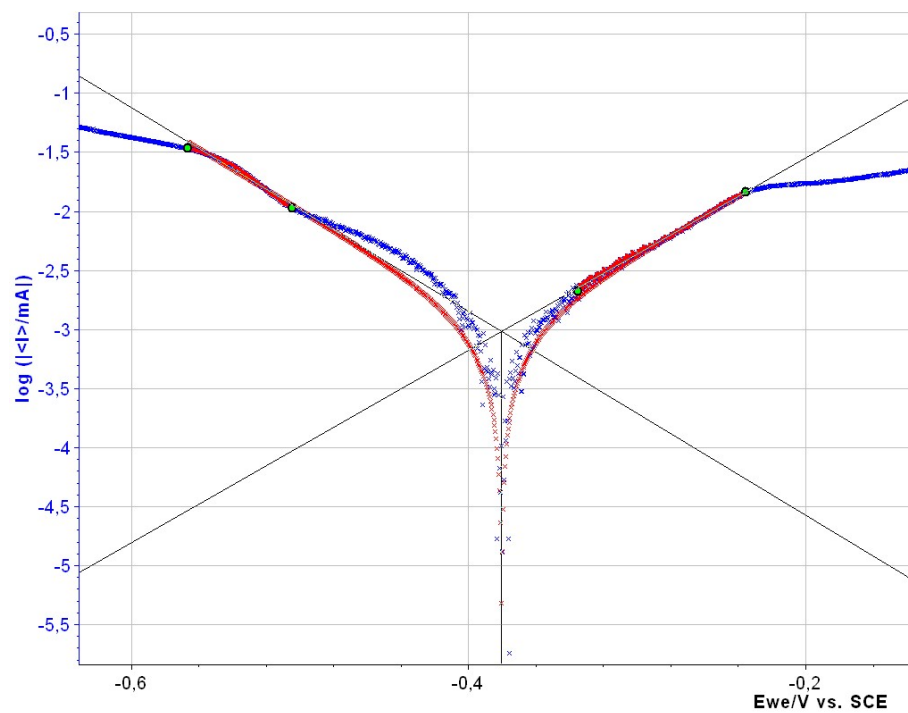
Obr. 2.34: Výsledky měření tafelových křivek pro mosaz (CuZn)



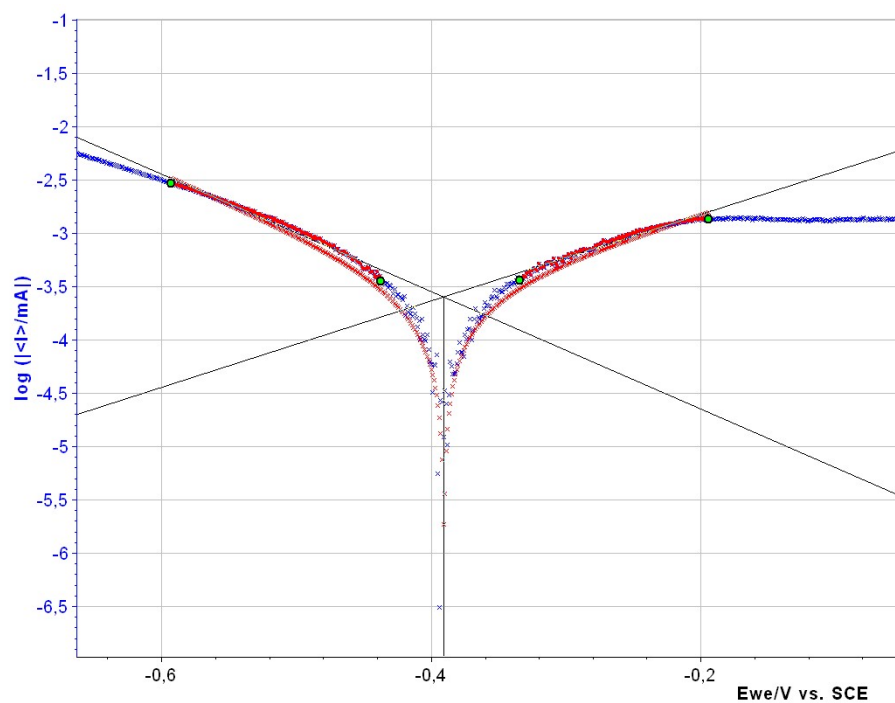
Obr. 2.35: Výsledky měření tafelových křivek pro nikl (Ni)



Obr. 2.36: Výsledky měření tafelových křivek pro olovo (Pb)



Obr. 2.37: Výsledky měření tafelových křivek pro cín (Sn)



Obr. 2.38: Výsledky měření tafelových křivek pro titan (Ti)

Závěr

Teoretická část bakalářské práce byla věnována problematice koroze v elektrotechnice. Práce popisuje korozi z historického hlediska, tedy první historické zmínky a první příklady protikorozní ochrany. Dále se věnuje druhům koroze a příčinám vzniku a detailněji rozebírá elektrochemickou korozi a chování iontů na rozhraní elektroda–elektrolyt spolu s redoxními ději, které je doprovázejí. Hlavním cílem bylo seznámení se s porovnáváním kovů z hlediska elektrochemického potenciálu a vlastností ušlechtilých a neušlechtilých kovů. Elektrický potenciál lze využít právě k ochraně kovů před korozí pomocí pasivace. Práce také popisuje vznik a využití elektrochemických reakcí jako způsobu vytváření elektrochemického potenciálu v kapalných elektrolytech na rozhraní kov–elektrolyt.

Praktická část této práce byla zaměřena na detailnější popis elektrochemických, termodynamických a kinetických procesů, které probíhají na rozhraní elektroda–elektrolyt a na jejich sledování, měření a vyhodnocování pomocí metod spojených s potenciostatem. Obzvláště důležité je zpracování naměřených dat do potenciometrických křiv a tafelových diagramů, z kterých je možné získat důležité informace o korozi probíhající na materiálu při jeho vystavení kyselému nebo zásaditému prostředí a elektrickému napětí.

Pro laboratorní úlohu bylo sestaveno pracoviště s potenciostatem Biologic SP–150, počítačem obsahující software EC–Lab, sedmi vzorky kovů a dvěma vzorky kovových slitin, elektrolytem a celou pro měření. Do vzorků byly provedeny pilníkem zářezy pro vyhrazení plochy $3,6\text{ cm}^2$, která bude při měření ponořena do elektrolytu. Součástí je také návod, který bude poskytnutý studentům, při řešení laboratorní úlohy.

Na tomto pracovišti byly provedeny kontrolní měření lineární voltametrie a tafelových křivek, které vedly k úpravě velikosti a tvaru cely. Cella bude vyrobena na zakázku z chemicky odolného skla a víko této cely bude vytisknuté 3D tiskárnou.

Literatura

- [1] NOVÁK, Pavel. Koroze kovů. *Konzervování a restaurování kovů* [online]. 2011 [cit. 2020-10-16]. Dostupné z:
<<https://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Koroze%20kov%C5%AF.pdf?redirected>>
- [2] NOVÁK, Pavel. *Druhy koroze kovů. Koroze a ochrana materiálu* [online]. 2005 [cit. 2020-10-17]. Dostupné z:
<http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KPU/koroze%20druhy%20vscht.PDF>
- [3] BARTONÍČEK, Robert, et al., *Koroze a protikorozní ochrana*. Vyd. 1. Praha: Československé akademie věd, 1966. 720 s.
- [4] HRUBÝ, Vojtěch, Jaromír TULKA. *Koroze a ochrana materiálů*. Brno: Vojenská akademie, 1997. 140 s.
- [5] SEDLAŘÍKOVÁ, Marie, et al. *Materiály pro biomedicínu*. Brno, 2015. Skriptum. VUT v Brně.
- [6] MALIJEVSKÁ, Ivona, Anatol MALIJEVSKÝ a Josef NOVÁK. *Záhady, klíče, zajímavosti - Očima fyzikální chemie*. Praha: VŠCHT Praha, 2004.
- [7] LEONE, Ulrike. *Rez* [foto] In: Pixabay [online]. 10.9.2016 [cit. 2020-10-20]. Dostupné z:
<<https://pixabay.com/cs/photos/lovn%C3%A1-za%C5%99%C3%ADzen%C3%AD-kov%C5%AF-rez-technologie-1666499/>>
- [8] SAMEC, Zdeněk. *Palivové články*. Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR Praha. Dostupné z:
<<http://teacher.vscht.cz/dokumenty/download/sbornik2002.pdf>>
- [9] MARTINS, George F. *Why the Daniell cell works!*. Journal of Chemical Education, 1990, 67.6: 482. Dostupné z:
<<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed067p482>>
- [10] ČERNÝ, Miroslav, et al. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha: SNTL, 1984. 264 s.
- [11] BILL, Jan. *Superkondenzátory s kapalnými aprotickými elektrolyty* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií [cit. 2020-10-27]. Dostupné z:
<https://primo.lib.vutbr.cz/permalink/f/1roshr/420BUT_DSpace11012/15548> . Závěrečná práce. Vedoucí práce Marie Sedlaříková.

- [12] ŠTICHOVÁ, Zuzana. *Kapalné elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory*[online]. Brno, 2011 [cit. 14.12.2020]. Dostupné z:
<<https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/3652/final-thesis.pdf?sequence=6&isAllowed=y>> Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Marie Sedlaříková.
- [13] YAN, Shaokun, Guang ling SONG, Zhengxian LI, et al. *A state-of-the-art review on passivation and biofouling of Ti and its alloys in marine environments*. Journal of materials science & technology [online]. Elsevier, 2018, 34(3), 421-435 [cit. 2020-10-28]. Dostupné z:
<https://primo.lib.vutbr.cz/permalink/f/1pt3lf4/TN_elsevier_sdoi_10_1016_j_jmst_2017_11_021>
- [14] VANĚK, Jiří, Petr NOVÁK a Vítězslav NOVÁK. *Alternativní zdroje energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006. 145 s.
- [15] RUMML, Vladimír a Miloslav SOUKUP. *Galvanické pokovování*. Praha: SNTL, 1981, 324 s.
- [16] *A Journey into the World of Corrosion Science* [online]. United Kingdom [cit. 2020-11-24]. Dostupné z:
<<https://www.icorr.org/world-corrosion-science/>>
- [17] WILSON, Mark A. *The iron pillar in the Qutb complex near Delhi, India*. [foto] In: Wikipedia [online]. 1.5.2008 [cit. 26.11.2020]. Dostupné z:
<https://en.wikipedia.org/wiki/Iron_pillar_of_Delhi#/media/File:QtubIronPillar.JPG>
- [18] KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989. 592 s.
- [19] FARADAY, Michael. *On Electrical Decomposition*. Philosophical Transactions of the Royal Society. Archived from the original on. 1834
- [20] BRIONES, Jasmine. *Electrolytic Cells*. LibreTexts: Chemistry [online]. Davis [cit. 2020-12-07]. Dostupné z:
<[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Electrolytic_Cells](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Electrolytic_Cells)>

- [21] *Dry Cell Battery*. Lumen Learning [online]. [cit. 2020-12-08]. Dostupné z:
<<https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/dry-cell-battery/>>
- [22] WOŹNICA, Krzysztof *Lithium Battery CR2032*[foto] In: Wikipedia [online]. 28.7.2005 [cit. 6.12.2020]. Dostupné z:
<<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4d/Battery-lithium-cr2032.jpg>>
- [23] AHMAD, Zaki. *Principles of corrosion engineering and corrosion control*. Elsevier, 2006, 672 s.
- [24] BENNETT, Peggie. *Rust. Materials today (Kidlington, England)* [online]. Elsevier, 2019, 30, 103-104 [cit. 15.12.2020]. Dostupné z:
<<https://www.sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S1369702119307953>>
- [25] *Reference Electrodes*. LibreTexts: Chemistry [online]. Davis [cit. 2020-12-17]. Dostupné z:
<[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes)>
- [26] GRIESHABER, Dorothee, Robert MACKENZIE, Janos VÖRÖS a Erik REIMHULT, 2008. *Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures* [online]. [cit. 2021-02-12]. Dostupné z:
<<https://search.proquest.com/docview/1537651429/92AFDD1F317347D1PQ/1?accountid=17115>>
- [27] KISSINGER, Peter T. a William R. HEINEMAN, 1983. *Cyclic voltammetry. Journal of Chemical Education* [online]. [cit. 12.2.2021]. Dostupné z:
<<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed060p702>>
- [28] TATARKOVIČ, Michal, Gabriela BRONCOVÁ a Martin KRONĎÁK. *Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze* [online]. Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha, Chemické listy 106, 1067-1074, 2012 [cit. 13.3.2021]. Dostupné z:
<http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf>
- [29] BRETT, Christopher M. A. a Ana Maria Oliveira BRETT, 1994. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Oxford university press. ISBN 0 19 855389 7.

Seznam symbolů a zkratek

LSV	Linear Sweep Voltammetry
TP	Tafel Plot
WE	Work Electrode
RE	Reference Electrode
CE	Counter Electrode
SCE	Saturated Calomel Electrode
Obr.	Obrázek
Tab.	Tabulka

A Návod k laboratorní úloze

Úloha KOROZE KOVŮ V ELEKTROLYTECH

Zadání úlohy

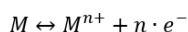
Určete a porovnejte korozní vlastnosti předložených kovových vzorků měřením jejich polarizačních křivek. Určete, zda a jakým způsobem se u materiálu projevuje pasivace. Jako korozní prostředí použijte 1M KOH.

Cíl úlohy

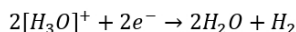
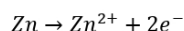
U naměřených polarizačních křivek porovnejte korozní proudy a potenciály v jednotlivých oblastech a odhadněte, u kterých kovů je podobný způsob vývoje pasivační vrstvy. Srovnajte korozní odolnost jednotlivých vzorků do řady.

Teoretický úvod

Elektrochemická koroze probíhá v elektricky vodivých prostředích, díky iontové vodivosti. Na rozdíl od chemické koroze je elektrochemická koroze kovů spojena s anodickou oxidací kovu, tzn. rozpouštěním, a katodickou redukcí některé složky prostředí, podle obecného vzorce:



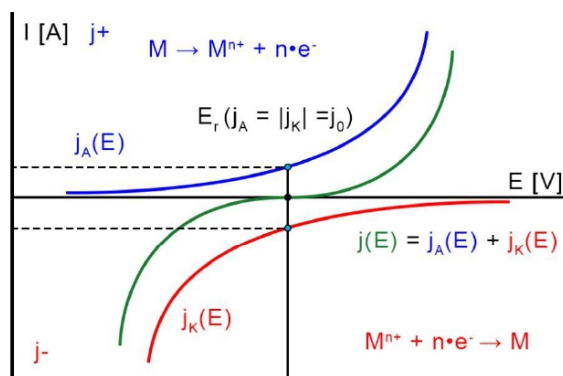
Například když ponoříme zinek do kyseliny, zinek oxiduje a hydroxoniové ionty se redukují na vodík, podle následujících rovnic:



Elektrická vodivost elektrolytu a kovu umožňuje, aby na povrchu kovu probíhaly oxidační a redukční reakce. Obě tyto reakce probíhají zároveň, za daných podmínek a při rovnovážných potenciálech můžou dosáhnout rovnováhy. Z pohledu mimo soustavu neprobíhá při tomto potenciálu žádný děj, jelikož rychlost, kterou probíhá oxidace, je stejná jako rychlost, kterou probíhá redukce.

Průběh anodické a katodické polarizace se vyjadřuje polarizační křivkou, která zobrazuje závislost poměru dílčí anodické a katodické proudové hustoty. Redoxní reakce probíhají při korozním potenciálu E_{corr} , který leží mezi krajními hodnotami. Potenciál koroze se ustálí právě v hodnotě, kde se proudy rovnají a označuje se jako rovnovážný potenciál E_r . Rychlost průběhu reakcí je možné ovlivnit změnou potenciálu elektrody. Katodický děj urychlíme posunem potenciálu směrem k negativním hodnotám, anodickým posunem ke kladným hodnotám. Výsledný proud I je dán součtem dílčích proudových hustot j_a a j_k

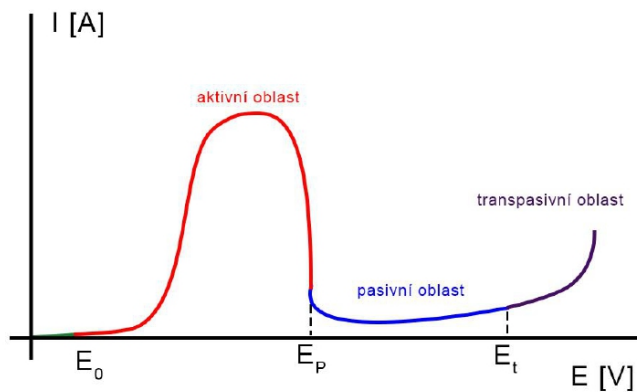
$$j = j_a + j_k$$



Obrázek 1 Polarizační křivka

Pasivita a pasivace

Pasivita materiálu je stav, kdy neprobíhají předpokládané redoxní reakce, což znamená, že koroze se neřídí vždy podle Beketovovy řady kovů. Příkladem je železo v silné kyselině. Železo se nachází v řadě nalevo od vodíku, a proto by mělo v silné kyselině korodovat. Místo toho se ale pasivuje a nekoroduje téměř vůbec. Častěji ale nastává opačný případ, kdy železo v neutrálním prostředí koroduje rychleji, protože si vytváří na povrchu rez a tím se koroze urychluje. Ve všech případech, kdy kov přejde do pasivního stavu, se jeho potenciál posune k vyšším kladným hodnotám, což jsou hodnoty charakteristické pro ušlechtilé kovy. Tento posun může být buď přirozený vlivem prostředí, nebo může být vyvolán uměle. Při přechodu do pasivního stavu se snižuje proudová hustota anodického rozpouštění kovu a tím dochází ke snížení rychlosti koroze.



Obrázek 2 Polarizační křivka s vyznačenou oblastí pasivace

Elektrody použité při měření

Referentní elektroda

Jako referentní elektroda je použita *kalomelová elektroda SCE (Saturated Calomel Electrode)* s potenciálem $E = -0,247$. Kalomelová elektroda je tvořena roztokem chloridu draselného (KCl), ve kterém je ponořena rtuť pokrytá chloridem rtuťným (Hg_2Cl_2), kterému se ve formě minerálu říká kalomel. Elektroda je s okolním roztokem spojena porézní fritou, která umožňuje přenos iontů, slouží jako solný most a zabráňuje prolínání chloridu do elektrolytu.

Pomocná elektroda

Jako pomocná elektroda je použita platinová elektroda. Pomocná elektroda slouží k vodivému spojení s elektrolytem, aby byla zajištěna možnost proudu téct přes pracovní elektrodu. Elektroda musí být dobře vodivá, málo polarizovatelná a netečná. Obvykle bývají vyrobeny ze zlata, uhlíku nebo platiny.

Pracovní elektroda

Pracovní elektroda je vzorek materiálu, jehož vlastnosti zkoumáme měřením. Jako vzorky kovů jsou použity plíšky kovů a slitin o velikosti plochy přibližně $3,6 \text{ cm}^2$ z následujících materiálů:

- Měď
- Hliník
- Železo
- Titan
- Nikl
- Bronz
- Mosaz
- Olovo
- Cín

Připojení článku

Svorky měřicího zařízení jsou připojeny následujícím způsobem k elektrodám korozního článku:

ČERVENÉ kabely WE a REF1 spojené spolu, připojené krokosvorkou k měřenému vzorku

MODRÉ kabely CE a REF3 spojené spolu, připojené krokosvorkou ke kontaktu pomocné elektrody

BÍLÝ kabel připojený krokosvorkou na referentní elektrodu

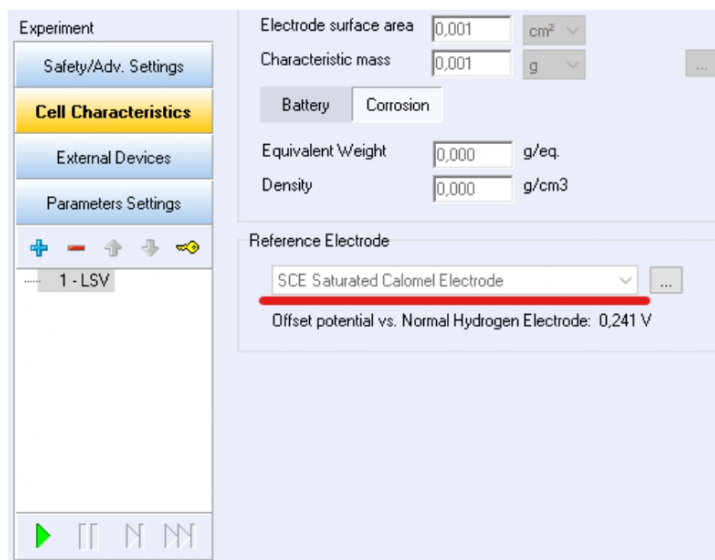
Pracovní postup

- 1) Nalijte 75 ml 1M KOH opatrně do cely. **S KOH zacházejte s nejvyšší opatrností, chraňte oči a kůži. Používejte ochranné pomůcky, jako jsou rukavice, brýle a plášť.**
- 2) Na celu nasad'te víko. Skrz víko vložte očištěný vzorek a elektrody do cely. Zapojte elektrody a vzorek podle popisu do tříelektrodového systému:
 - Pracovní elektroda připojena na svorky WE a REF1
 - Referentní elektroda připojena na svorku REF2
 - Pomocná elektroda připojena na svorky CE a REF3
- 3) Zapněte počítač a potenciostat. Po přihlášení spusťte program EC-Lab. V menu Experiment vyberte Load settings a zvolte soubor LSV.mps. Nastavení procedury by mělo vypadat takto:

The screenshot displays the EC-Lab software interface with the following settings:

- Rest for t_R** : 0 h 0 mn 5,000 0 s
- Limit $|dE_{we}/dt| < dE_R/dt$** : 0,0 mV/h
- Record every dE_R** : 0 mV
- or dt_R** : 0,500 0 s
- Scan E_{we} with dE/dt** : 10,000 mV/s
- from E_i** : -0,500 V vs. Ref
- to E_L** : 0,900 V vs. Ref
- Record**: <1>
- over the last**: 50 % of the step duration
- average N** : 10 voltage steps
- E Range**: -2,5 V; 2,5 V
- Resolution**: 305,18 μV
- I Range**: Auto
- Bandwidth**: 5 - medium

- 4) V záložce Cell Characteristics zkontrolujte, že je referentní elektroda nastavená na *SCE Saturated Calomel Electrode*.



- 5) Nastavte zobrazení grafu na I vs. Ewe na horní liště obrazovky.
- 6) Měření spusťte pomocí zelené šipky.
- 7) Po skončení měření vzorku zkopírujte naměřené hodnoty pravým kliknutím na oblast grafu a výběrem Copy → Copy Data a poté je vložte to tabulky v MS Excel.